

PUBLICATIONS DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

COLLECTION DES THÈSES DE LA FACULTÉ DES SCIENCES

PHYSIQUE

PREMIÈRE THÈSE

Changements de phase bidimensionnels dans l'adsorption de molécules simples sur le graphite

DEUXIÈME THÈSE

Application de la résonance magnétique nucléaire à l'étude des phases adsorbées

Présentées à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy
pour obtenir le grade de Docteur ès-Sciences Physiques

par **André THOMY**

Attaché de recherche au C.N.R.S.

soutenues le **13 MAI 1968**

devant la Commission d'Examen

JURY :

M. BARRIOL, Président

M. LETORT,

M. DUVAL,

M. LE GOFF,

} **Examineurs**

1968

Digitized by the Internet Archive
in 2026

PHYSIQUE

PREMIÈRE THÈSE

**Changements de phase bidimensionnels
dans l'adsorption de molécules simples
sur le graphite**

DEUXIÈME THÈSE

**Application de la résonance magnétique nucléaire
à l'étude des phases adsorbées**

Présentées à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy
pour obtenir le grade de Docteur ès-Sciences Physiques

par **André THOMY**

Attaché de recherche au C.N.R.S.

soutenues le 13 MAI 1968

devant la Commission d'Examen

JURY :

M. **BARRIOL**, Président

M. **LETORT**,

M. **DUVAL**,

M. **LE GOFF**,

} Examineurs

Doyen : M. AUBRYAssesseur : M. GAYDoyens honoraires : MM. CORNUBERT - DELSARTE - ROUBAULT.

Professeurs honoraires : MM. RAYBAUD - LAFFITTE - LERAY -
 JULY - LAPORTE - EICHHORN - GODEMENT - DUBREUIL -
 L. SCHWARTZ - DIEUDONNE - DE MALLEMANN - LONGCHAMBON -
 LETORT - DODE - GAUTHIER - GOUDET - OLMER - CORNUBERT -
 CHAPELLE - GUERIN - WAHL.

Maîtres de conférences honoraires : MM. LIENHART - PIERRET.Professeurs

MM.	DELSARTE	Analyse supérieure
	ROUBAULT	Géologie
	CHAPELLE	Mécanique rationnelle
	VEILLET	Biologie animale
	BARRIOL	Chimie théorique
	BIZETTE	Physique
	GUILLIEN	Electronique
	GIBERT	Chimie physique
	LEGRAS	Mécanique rationnelle
	BOLFA	Minéralogie
	NICLAUSE	Chimie
	FAIVRE	Physique appliquée
	AUBRY	Chimie minérale
	COPPENS	Radiogéologie
	DUVAL	Chimie
	FRUHLING	Physique
	HILLY	Géologie
	LE GOFF	Génie chimique
	SUHNER	Physique expérimentale
	CHAPON	Chimie biologique
	HEROLD	Chimie minérale industrielle
	SCHWARTZ B.	Exploitation minière
	* MALAPRADE	Chimie

* Professeur titulaire à titre personnel

MM.	MANGENOT	Botanique
	GAYET	Physiologie
	HADNI	Physique
	* BASTICK	Chimie
	DUCHAUFOR	Pédologie
	GARNIER	Agronomie
	NEEL	Chimie organique industrielle
	BERNARD	Géologie appliquée
	* CHAMPIER	Physique
	* GAY	Chimie biologique
	STEPHAN	Zoologie
	* CONDE	Zoologie
	* WERNER	Botanique
	EYMARD	Calcul différentiel et intégral
	LEVISALLES	Chimie organique
Mme	HERVE	Méthodes mathématiques de la physique
	FELDEN	Physique
	* GOSSE	Mécanique physique
	* DAVOINE	Physique (E.N.S.M.I.M.)
	HORN	Physique 1er cycle
Mme	LUMER	Mathématiques
	N...	Chimie biologique
	N...	Mécanique appliquée

Maîtres de conférences

Mme	BASTICK	Chimie M.P.C. (Epinal)
	GUDEFIN	Physique
	ROCCI	Géologie
	VUILLAUME	Psychophysiologie
	FRENTZ	Biologie animale
	MARI	Chimie (I.S.I.N.)
	AUROUZE	Géologie
	DEVIOT	Physique du solide
	FLECHON	Physique M.P.C.
Mle	HUET	Mathématiques C.B.G.
	VIGNES	Métallurgie
	BALESDENT	Thermodynamique chimique appliquée (E.N.S.I.C.)
	BLAZY	Minéralogie appliquée (E.N.S.G.)

MM.	JANOT	Physique M.P.C. (Epinal)
	JACQUIN	Pédologie et chimie agricole
	MAINARD	Physique M.G.P.
	CACHAN	Entomologie appliquée (E.N.S.A.)
	MARTIN	Chimie M.P.C.
	PAULMIER	Mécanique expérimentale
	PROTAS	Minéralogie
	JOZEFOWICZ	Physico-chimie
	JURAIN	Géologie C.B.G.
	RIVAIL	Chimie appliquée (C.U.C.E.S.)
	VILLERMAUX	Génie chimique
	METCHE	Biochimie appliquée (Brasserie)
	PAIR	Mathématiques appliquées
	BAUMANN	Physique 1er cycle
	DURAND	Physique
	GRANGE	Physique (I.S.I.N.)
N...		Mécanique des fluides (I.S.I.N.)
N...		Mécanique (I.S.I.N.)
N...		Probabilités et statistiques
N...		Mathématiques
N...		Mathématiques M.P.C.
N...		Mathématiques C.B.G.
N...		Physiologie animale
N...		Mathématiques M.P.C.
N...		Exploitation minière (E.N.S.M.I.M.)

Secrétaire principal : C. CARON

A la mémoire de mon Père

A ma Mère

A ma Femme

A tous les miens

A Monsieur le Professeur DUVAL

Hommage respectueux

AVANT - PROPOS

Ce travail a été effectué sous l'égide du Centre National de la Recherche Scientifique, en partie au Laboratoire de Cinétique Hétérogène de la Faculté des Sciences, puis au Centre de Cinétique Physique et Chimique de NANCY. Il a été inspiré et dirigé par Monsieur le Professeur DUVAL à qui je suis très heureux de pouvoir exprimer ma profonde gratitude pour la bienveillance avec laquelle il n'a cessé de me prodiguer ses conseils et ses encouragements, et pour la vaste expérience dont il m'a fait profiter.

Je suis respectueusement reconnaissant à Monsieur le Professeur LETORT, Directeur Général Scientifique du Centre d'Etudes et Recherches des Charbonnages de France, pour la sollicitude qu'il a bien voulu me témoigner comme "parrain" de ces travaux et pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant, malgré ses lourdes charges, de venir à NANCY pour siéger à mon Jury d'examen.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur le Professeur BARRIOL pour l'intérêt qu'il a toujours porté à mes travaux et pour avoir bien voulu présider mon Jury.

J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur le Professeur LE GOFF pour la confiance qu'il n'a cessé de me témoigner depuis qu'il m'a accueilli au Centre de Cinétique Physique et Chimique dont il assume la Direction, et pour avoir accepté de juger mon travail.

Je remercie tout spécialement Monsieur le Professeur BASTICK, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques pour les facilités accordées par l'Ecole au cours de ces recherches.

Ma reconnaissance va également au Centre National de la Recherche Scientifique pour l'aide matérielle qu'il m'a apportée.

Je tiens à remercier très vivement tous mes camarades de Laboratoire, aussi bien du Laboratoire de Cinétique Hétérogène que du Centre de Cinétique Physique et Chimique, le personnel technique et administratif de la Faculté des Sciences, de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques et du Centre, pour leur participation toujours sympathique et amicale.

Je remercie plus particulièrement :

Monsieur MIDOL-MONNET pour les critiques et les conseils dont il m'a fait bénéficier durant la rédaction de ce mémoire ;

Monsieur REGNIER pour le concours qu'il m'a prêté dans certaines expériences et les informations que ses travaux m'ont fournies.

Je ne saurais trop exprimer ma gratitude à Monsieur KERN, Professeur à la Faculté des Sciences de MARSEILLE, à Monsieur LARHER, Ingénieur au C.E.N. de SACLAY et à Monsieur MUTAFTSCHIE Maître de Recherche au C.N.R.S. Les nombreuses discussions que nous avons eues ensemble m'ont été des plus profitables et m'ont grandement stimulé dans mes recherches.

Je voudrais également associer à mon travail, les Laboratoires de Messieurs BARRIOL, BIZETTE, HEROLD et NICLAUSE, Professeurs à la Faculté des Sciences, dont j'ai maintes fois bénéficié des services.

Je remercie enfin ma femme pour l'aide qu'elle m'a apportée, en particulier en s'acquittant de la tâche de dactylographie, et Monsieur MERCIER qui, avec son équipe de l'Atelier Universitaire de Documentation, a assuré l'impression de ce travail.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I. TECHNIQUE EXPERIMENTALE	5
1. Appareil	5
2. Thermostats	7
3. Gaz	9
4. Adsorbants	9
5. Marche d'une opération - Calcul de la quantité adsorbée	9
6. Correction d'effusion thermique	12
7. Entraînement par la vapeur de mercure	13
8. Etalonnage de l'appareil	13
9. Précision des mesures	14
10. Hystérèse	15
11. Exfoliation du graphite à partir de son composé d'insertion avec le chlorure ferrique	15
CHAPITRE II. FORME ET EVOLUTION DES ISOTHERMES OBTENUES - HOMOGENEITE DES SURFACES ...	17
1. Expression des résultats	17
2. Evolution des isothermes en fonction du degré d'exfoliation du graphite - Cas particulier de l'isotherme de krypton à 77,3°K - Existence d'une courbe limite.....	19
3. Adsorption sur les différents types de graphites : graphite exfolié, graphite naturel, Sterling MTG (3000°C)	23
4. Originalité des résultats obtenus.....	35
5. Homogénéité des surfaces	37

CHAPITRE III. CROISSANCE DE LA PHASE ADSORBEE SUR LA FRACTION UNIFORME DE LA SURFACE DU GRAPHITE	43
--	----

1ère PARTIE :

CONSIDERATIONS GENERALES	43
--------------------------------	----

1. Application de l'équation de CHAMPION et HALSEY - Loi de décroissance du potentiel d'adsorption	43
2. Complètement de la première couche	51
3. Confrontation des quantités adsorbées au point B ₁ avec les données cristallographiques ..	52

2ème PARTIE :

FORMATION DE LA PREMIERE COUCHE	57
---------------------------------------	----

1. Evolution en fonction de la température, de la première marche des isothermes d'adsorption de krypton, xénon et méthane sur graphite exfolié. Changements de phase accompagnant la formation de la première couche	57
2. Variation de la chaleur isostérique au cours de la formation de la première couche	64
3. Etats successifs du film en première couche ...	65
4. Rapport entre la structure de la surface et celle du solide plan qui se forme au point A' ₁ - Cas du krypton, du xénon et du méthane	69
5. Capacité de la première couche	75

CONCLUSION	77
------------------	----

ANNEXE	PRINCIPALES ETAPES DANS L'ETUDE THEORIQUE ET EXPERIMENTALE DE L'ADSORPTION PHYSIQUE ET TRAVAUX DU LABORATOIRE	79
--------	---	----

BIBLIOGRAPHIE	87
---------------------	----

INTRODUCTION

Pendant longtemps les corps tels que le charbon de bois qui, en vertu de leur grande surface spécifique, avaient permis la découverte du phénomène général de l'adsorption des gaz sur les solides, gardèrent la faveur des expérimentateurs. Mais peu à peu, on se rendit compte que leur surface était généralement mal définie et qu'ils étaient par conséquent peu adaptés à l'étude fondamentale du phénomène.

Dans cette étude, les solides de structure lamellaire devaient jouer un rôle grandissant. Se caractérisant par la prédominance d'un type de face cristalline souvent exceptionnellement développé, ces solides permettent en effet d'approcher le cas idéalement simple, et donc fondamental, d'une surface uniforme (face cristallographique parfaite - voir remarque, page 3). Le graphite occupe parmi ces corps une place privilégiée en raison de la facilité avec laquelle on peut rendre suffisamment "propre" la partie uniforme de sa surface (surface de structure hexagonale) du fait de sa stabilité thermique et de son inertie chimique exceptionnelles.

L'adsorption sur une dizaine de substances de structure lamellaire (1 à 6), le plus souvent d'argon, de krypton et de méthane à la température de l'azote liquide devait révéler l'existence d'isothermes constituées par une succession de marches. En outre, il devait être montré que dans les isothermes de 77° K d'adsorption d'argon sur du noir de carbone P33 (7), et de méthane sur des carbones de polychlorure de vinyle (8), il apparaissait, aux mêmes pressions relatives que pour le graphite, des marches d'autant plus développées que ces carbones étaient mieux graphitisés sous l'effet de traitements thermiques.

Ces découvertes indiquaient clairement que la fraction uniforme des surfaces considérées était responsable des marches dans les isothermes. De plus elles amenaient à conclure que lors de l'adsorption,

à des températures suffisamment basses, d'un gaz sur une surface uniforme, plusieurs couches d'épaisseur monomoléculaire (*) et de même densité, pouvaient se former successivement, en donnant lieu chacune à un changement de phase du premier ordre (partie "verticale" d'une marche).

A cette conception se rattache l'équation de CHAMPION et HALSEY (9), la seule équation théorique d'isotherme à marches. Établie à partir d'un modèle qui constitue une généralisation de celui de FOWLER (10) au cas de l'adsorption sur plusieurs couches, cette équation implique que chaque couche est immobile durant toute sa formation, à l'issue de laquelle elle doit donc être considérée comme un solide bidimensionnel.

Or rien n'interdit de penser qu'il existe des cas où une couche, qui finit par être effectivement solide, commence d'abord par être mobile. On admet qu'il peut en être ainsi en particulier pour la première couche sur des adsorbants comme le graphite, en raison de la grande uniformité énergétique de sa surface (existence de puits de potentiel peu profonds). Cependant, jusqu'ici il n'a jamais été mis en évidence de façon certaine, dans aucune isotherme, un "accident" quelconque correspondant à une transition entre un état bidimensionnel mobile et un autre immobile.

Dans le présent travail, nous montrons que de telles transitions existent réellement et se manifestent dans les isothermes par une partie verticale, ainsi que l'ont d'ailleurs prévu théoriquement STEBBINS et HALSEY (11). En fait, nous parvenons à la conclusion qu'une couche adsorbée est susceptible, tout comme un corps pur dans le cas tridimensionnel, de passer successivement par trois états différents - deux mobiles, le premier gazeux, le second liquide et un troisième immobile ou solide -, le passage par ces trois états se faisant par l'intermédiaire de deux changements de phase qui se traduisent dans les isothermes par deux parties verticales.

Toutes les isothermes présentées dans ce travail ont été dé-

(*) Dans la suite, nous employons le mot "couche" exclusivement dans le sens d'une couche constituée d'une seule épaisseur de molécules. Nous désignons par "film" ou "phase adsorbée" l'ensemble des molécules adsorbées sur une surface.

terminées à des températures inférieures à la température du point triple de l'adsorbat, de sorte qu'elles traduisent chacune la croissance d'un cristal à sous-saturation. Il s'agit d'isothermes de néon à 20,4°K, d'argon à 77,3°K, de krypton entre 77 et 109°K, de xénon entre 101 et 118°K et de méthane entre 77 et 84°K (*). Elles ont été obtenues sur les trois types de graphites suivants : un graphite naturel, un noir de carbone Sterling MTG traité vers 3000°C et du graphite exfolié par dissociation thermique du composé d'insertion (graphite-chlorure ferrique).

Le premier chapitre est consacré à la description des techniques expérimentales utilisées.

Dans le deuxième chapitre, on étudie tout d'abord l'évolution des isothermes en fonction du degré d'exfoliation du graphite. On compare ensuite les isothermes relatives au graphite exfolié à celles obtenues sur le graphite naturel et le Sterling. Cette comparaison nous amène à considérer l'homogénéité des surfaces et à conclure à la supériorité du graphite exfolié.

Au troisième chapitre, on cherche à préciser à partir des résultats obtenus, les différentes étapes de la formation de la phase adsorbée sur la fraction uniforme de la surface du graphite. On expose en particulier les diverses transformations que subit la première couche au cours de sa croissance, ainsi que les rapports qui peuvent exister entre sa structure et celle du plan graphitique sous-jacent.

Remarque.-

On convient d'appeler surface "uniforme", une surface sur laquelle une molécule adsorbée se déplaçant suivant une direction quelconque, a son énergie potentielle qui varie périodiquement ; une surface pour laquelle cette énergie potentielle serait constante en tous ses points (absence de puits de potentiel) serait dite énergétiquement uniforme.

On désigne par fraction uniforme d'une surface, l'ensemble des éléments se comportant comme une surface uniforme.

Une surface réelle comporte à priori une fraction non uniforme (constituée par les défauts de structure et les impuretés) et plusieurs fractions uniformes correspondant chacune à un type donné de

(*) Certaines de ces isothermes (celles de krypton de 77 à 91°K et celle de méthane à 77,3°K) ont déjà fait l'objet de publications (12 et 13).

face cristalline. On appelle surface homogène, une surface ne comportant qu'une seule fraction uniforme devant laquelle la fraction non uniforme peut être considérée comme négligeable.

CHAPITRE I

TECHNIQUE EXPERIMENTALE

1. Appareil.

L'appareil que nous avons utilisé est schématisé page suivante. Il se compose de l'appareil d'adsorption proprement dit et de parties annexes.

a) Appareil d'adsorption.

Tracer une isotherme d'adsorption d'un gaz sur un solide, nécessite la détermination de la quantité de gaz adsorbé en fonction de la pression d'équilibre qui règne au-dessus du solide maintenu à une température donnée.

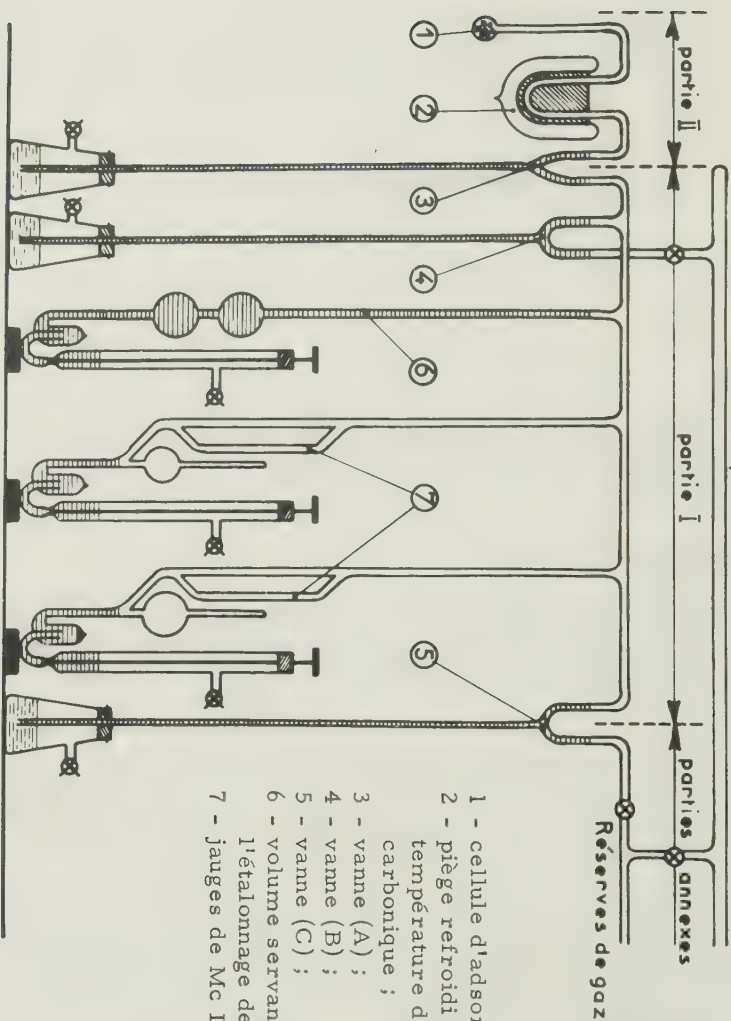
Pour cela, nous avons réalisé un appareil inspiré de celui de WOOTEN et BROWN (14) ; pour connaître une quantité adsorbée, on mesure avant et après adsorption la pression de gaz dans des volumes donnés et thermostatés. Un tel appareil comprend deux parties :

- la première partie - partie I - est constituée essentiellement par deux jauges de MacLeod qui permettent de mesurer des pressions allant de quelques 10^{-5} à 0,4 torr pour l'une et de quelques 10^{-2} à 10 torr pour l'autre (pour cette dernière, 0,4 torr correspondent à environ 40 millimètres de dénivellation en lecture quadratique).

- la seconde - partie II - comprend la cellule d'adsorption (ampoule de silice) précédée par un piège en U refroidi à la température de la glace carbonique.

A l'exception de la cellule d'adsorption, l'appareil est entièrement en pyrex. Les canalisations sont réalisées en tubes de 4 mm

SCHEMA de L'APPAREIL rampe à vide



- 1 - cellule d'adsorption ;
- 2 - piège refroidi à la température de la glace carbonique ;
- 3 - vanne (A) ;
- 4 - vanne (B) ;
- 5 - vanne (C) ;
- 6 - volume servant à l'étalonnage de l'appareil ;
- 7 - jauges de McLeod.

de diamètre intérieur. Les robinets sont remplacés par des vannes à mercure, afin d'éviter les inconvénients des graisses.

Toutes les isothermes présentées dans ce travail ont été déterminées entièrement au moyen de cet appareil à l'exception de l'isotherme d'argon à $77,3^{\circ}\text{K}$. A cette température, la tension de vapeur saturante de l'argon étant d'environ 200 torr, l'isotherme n'a pu être étudiée qu'en partie avec l'appareil précédent. Pour les pressions supérieures à 10 torr, nous avons utilisé un appareil analogue dans son principe, mais muni d'un manomètre différentiel à mercure dont les dénivellations sont mesurées à l'aide d'un cathétomètre permettant d'apprécier le $1/50^{\text{e}}$ de millimètre.

b) Parties annexes.

Les parties annexes de l'appareil comprennent essentiellement le système de pompage (pompe à palettes et pompe à diffusion de mercure) et les réserves de gaz.

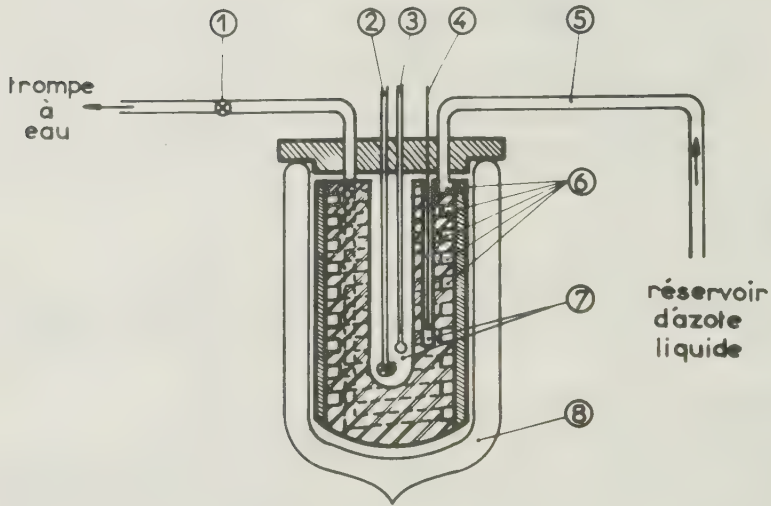
2. Thermostats.

L'ensemble de l'appareil est à la température ambiante maintenue à $22,5^{\circ}\text{C}$ à 1° près. Dans le cas de l'isotherme de néon à $20,4^{\circ}\text{K}$, la cellule d'adsorption est plongée dans un bain d'hydrogène liquide ; dans tous les autres cas, elle est placée dans un cryostat constitué d'un bloc en aluminium refroidi par une circulation d'azote liquide (voir schéma, page suivante). Cette circulation est assurée par pompage au moyen d'une trompe à eau. Un thermomètre à contact de mercure commande, par l'intermédiaire d'un relais, l'ouverture ou la fermeture d'une vanne magnétique placée en série sur le circuit de pompage. Ce thermomètre de régulation ainsi que celui de mesure sont des thermomètres à tension de vapeur saturante d'argon ou de krypton suivant que l'on étudie le domaine de températures de 77 à 91°K ou de 100 à 120°K .

Les deux cavités dans lesquelles sont logés le thermomètre de régulation, d'une part, la cellule d'adsorption et le thermomètre de mesure d'autre part sont remplies d'éther de pétrole qui permet d'assurer commodément et de façon satisfaisante l'uniformité de la température.

L'échantillon de graphite est disposé sur une hauteur de 2 centimètres au plus, à une dizaine de centimètres au dessous du niveau supérieur du bloc en aluminium. Il a été vérifié qu'au sein de l'échan-

SCHEMA DU CRYOSTAT



- 1 - Electrovanne commandée par le thermomètre de régulation ;
- 2 - Cellule d'adsorption ;
- 3 - Thermomètre de mesure (à tension de vapeur saturante) ;
- 4 - Thermomètre de régulation (à tension de vapeur saturante) ;
- 5 - Arrivée d'azote liquide ;
- 6 - Conduit hélicoïdal (taillé dans la masse du bloc en aluminium) à l'intérieur duquel circule l'azote liquide ;
- 7 - Cavités remplies d'éther de pétrole ;
- 8 - Vase Dewar.

tillon, la température était la même que celle mesurée au voisinage de l'ampoule d'adsorption. Cette température est maintenue constante, à mieux d'un dixième de degré près, pendant la durée de la détermination d'une isotherme ; elle est connue avec une précision supérieure au demi degré.

3. Gaz.

Les gaz utilisés nous ont été fournis par la Société "l'Air Liquide". Le néon contenait 0,2 % d'impuretés constituées pour moitié d'hydrogène. Le taux d'impureté des autres gaz était inférieur à 0,06 %.

Nous avons adopté pour les pressions de vapeur saturante les valeurs déterminées in situ. Elles sont en accord avec les tables.

4. Adsorbants.

Ce sont :

- un graphite naturel de Madagascar contenant un millième de cendres (aire spécifique : $0,4 \text{ m}^2/\text{g}$) ;

- un noir de carbone Sterling MTG traité à 3000°C (aire spécifique : $7,2 \text{ m}^2/\text{g}$) ;

- des graphites exfoliés d'aire spécifique comprise entre 11 et $85 \text{ m}^2/\text{g}$. Ils ont été obtenus à partir du composé d'insertion avec le chlorure ferrique des graphites suivants : le graphite naturel précédemment cité, un graphite provenant de la dissociation thermique au four électrique de carbure de silicium et purifié à 2800°C (graphite de SiC), un graphite pyrolytique recuit (RAYTHEON).

Précisons que la surface de la cellule a toujours été négligeable devant celle de l'échantillon (rapport des surfaces inférieur à 5 millièmes).

5. Marche d'une opération - Calcul de la quantité adsorbée.

a) Coefficient volumétrique.

Les quantités de gaz sont exprimées en volumes ramenés aux conditions normales de température et de pression (volumes T.P.N.) On appelle coefficient volumétrique d'un volume donné u, le coefficient

par lequel il faut multiplier la pression mesurée avec les jauges de Mac Leod pour obtenir, exprimée en volume T.P.N., la quantité de gaz contenue dans le volume u. Lorsque ce dernier se trouve entièrement à la même température soit T' , son coefficient volumétrique est égal à :

$$\frac{273,2}{T'} \times \frac{u}{760}, \text{ si l'on exprime la pression en torr.}$$

b) Dégazage.

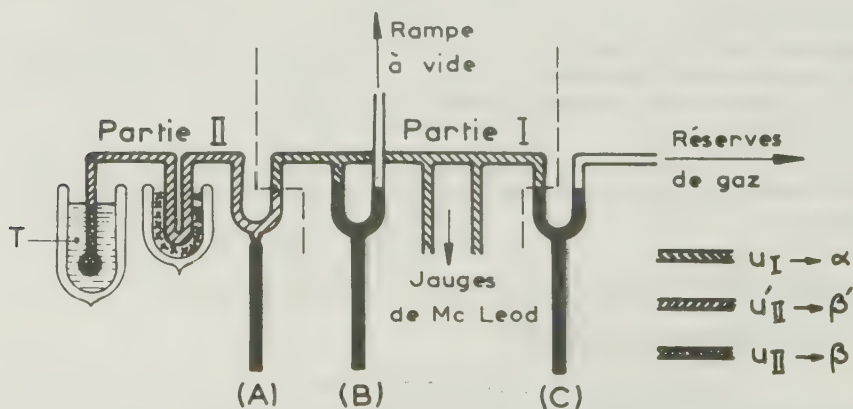
L'échantillon de graphite est dégazé sous vide par chauffage vers 800°C jusqu'à obtention d'un vide dynamique de l'ordre de 10^{-5} torr.

c) Premier point de l'isotherme.

Après dégazage, l'adsorbant est porté à la température T désirée.

On introduit ensuite par la vanne (C) une certaine quantité de gaz dans la partie I de l'appareil. Le volume de gaz T.P.N. contenu dans le volume u_I (voir schéma ci-dessous) est :

$v_I = \alpha P_I$, si P_I désigne la pression du gaz mesurée avec l'une des deux jauges de Mac Leod et α le coefficient volumétrique relatif au volume u_I , lequel se trouve entièrement à la température ambiante.



On ouvre ensuite la vanne (A) pour mettre le gaz en contact avec l'adsorbant. Lorsque l'équilibre des pressions est atteint, il reste dans le volume offert au gaz la quantité :

$$v'_1 = \alpha p'_1 + \beta' p'_1 + \beta p_1 \quad \text{si :}$$

β est le coefficient volumétrique du volume u_{II} qui se trouve à la température T ;

β' est le coefficient volumétrique du volume u'_{II} compris entre u_I et u_{II} dont une partie se trouve à la température de la glace carbonique et l'autre à la température ambiante ;

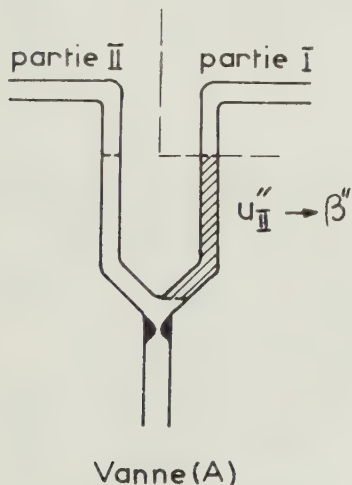
p'_1 est la pression mesurée avec les jauges de MacLeod ;

p_1 est la pression qui règne dans la cellule d'adsorption. Cette pression est différente de p'_1 par suite des effets d'effusion thermique et d'entraînement par la vapeur de mercure.

La quantité de gaz adsorbée à l'issue de la première opération d'adsorption est :

$$V_1 = v_1 - v'_1 = \alpha(P_1 - p'_1) - \beta' p'_1 - \beta p_1$$

d) Deuxième point de l'isotherme.



On ferme la vanne (A). La quantité de gaz restant en présence de l'adsorbant est :

$$\beta' p'_1 + \beta p_1 - \beta'' p'_1$$

β'' étant le coefficient volumétrique du volume u''_{II} schématisé sur la figure ci-contre.

On introduit ensuite une nouvelle quantité de gaz dans le volume u_I (ou on en retire une certaine quantité), soit αP_2 .

La quantité totale de gaz présente dans les parties I et II de l'appareil est alors :

$$v_2 = \alpha P_2 + \beta' p'_1 + \beta p_1 - \beta'' p'_1$$

Après ouverture de la vanne (A), lorsque l'équilibre des pressions est atteint, la quantité restant dans l'appareil est :

$$v'_2 = \alpha p'_2 + \beta' p'_2 + \beta p_2$$

p'_2 étant la pression mesurée avec les jauges de MacLeod et p_2 étant celle qui règne au-dessus de l'adsorbant. A l'issue de cette opération, il s'est adsorbé (ou désorbé) la quantité :

$$V_2 = v_2 - v'_2 = \alpha(P_2 - p'_2) + \beta' p'_1 + \beta p_1 - \beta'' p'_1 - \beta' p'_2 - \beta p_2$$

La quantité adsorbée totale est alors :

$$V_1 + V_2 = \alpha(P_1 - p'_1) + \alpha(P_2 - p'_2) - \beta' p'_2 - \beta p_2 - \beta'' p'_1$$

e) nième point de l'isotherme.

On établit aisément que la quantité de gaz, en volume T.P.N. qui reste adsorbée après la nième opération est :

$$\sum_{i=1}^n V_i = \alpha \sum_{i=1}^n (P_i - p'_i) - \beta p'_n - \beta p_n - \beta'' \sum_{i=1}^{n-1} p'_i$$

Remarque. - Quand les vannes sont remplacées par des robinets comme c'est le cas pour l'appareil qui nous a servi à déterminer l'isotherme d'argon à 77,3°K, le terme β'' est nul.

6. Correction d'effusion thermique.

Pour calculer p' à partir de p , nous avons utilisé la formule empirique de TAKAISHI et SENSUI (15). Cette formule qui est une modification de celle de LIANG (16), également empirique, est la suivante :

$$\frac{p/p' - 1}{\sqrt{T/T'} - 1} = \frac{1}{A^* X^{*2} + B^* X^* + C^* \sqrt{X^*} + 1} \quad (T' > T)$$

$$\text{avec} \quad X^* = \frac{2p'\delta}{T + T'}$$

T' est la température de la partie où règne la pression p' (température ambiante de 295,7°K) ;

T , la température de la partie où règne la pression p (température de la cellule d'adsorption) ;

δ le diamètre de la canalisation au niveau du changement de température (4 mm) ;

A^* , B^* , C^* des constantes indépendantes de la température, caractéristiques du gaz utilisé. Les valeurs que nous avons employées pour ces constantes sont celles de la publication (2).

La formule précédente se réduit à l'équation de KNUDSEN $p/p' = \sqrt{T/T'}$ aux basses pressions (inférieures à 10^{-4} torr) ; elle se réduit à $p = p'$ quand la pression est suffisamment élevée (de l'ordre de 1 torr).

7. Entraînement par la vapeur de mercure.

Nous n'avons pas tenu compte de l'entraînement des gaz par les vapeurs de mercure dû au fait que celui-ci distille depuis les réservoirs des jauges de MacLeod jusque dans le piège qui précède l'ampoule d'adsorption. Compte tenu de résultats obtenus au laboratoire (17), cet effet entraîne sur les valeurs des pressions inférieures à 10^{-3} torr des erreurs relatives par défaut n'excédant pas 10 % dans le cas le plus défavorable, à savoir celui du xénon. Il devient négligeable dès que la pression atteint 10^{-2} torr et n'altère en aucun cas les valeurs des quantités adsorbées.

8. Étalonnage de l'appareil.

Les différentes parties de l'appareil sont étalonnées soit par la méthode classique de pesée (au mercure), soit par méthode volumétrique à l'hélium (application de la loi de MARIOTTE-GAY-LUSSAC).

Les valeurs des coefficients volumétriques sont les suivantes pour une température T' égale à 295,7°K :

$$\alpha = 0,263 \text{ à } 2 \% \text{ près } \dots\dots\dots (u_I = 216,4 \text{ cm}^3)$$

$$\beta' = 0,0199 \text{ à } 5 \% \text{ près } \dots\dots\dots (u_I' = 15 \text{ cm}^3 \text{ dont une partie se trouve à la température de la glace carbonique})$$

$$\beta'' = 0,0014 \text{ à } 1 \% \text{ près} \dots\dots\dots (u''_{II} = 1,15 \text{ cm}^3)$$

Le volume u_{II} des cellules d'adsorption utilisées était la plupart du temps d'environ 5 cm^3 , ce qui correspond à la température de $77,3^\circ\text{K}$ par exemple, à une valeur de β de l'ordre de 0,02.

Les caractéristiques des jauges de MacLeod sont les suivantes :

- Volume de la chambre de compression :

$157,2 \text{ cm}^3$ à 0,1 % près pour la jauge permettant de mesurer les faibles pressions ;

$6,70 \text{ cm}^3$ à 0,3 % près pour l'autre jauge.

- Diamètre du capillaire :

1,00 mm pour la première jauge ;

1,49 mm pour la seconde, à 1/100e de mm près.

En ce qui concerne l'appareil à hautes pressions, les volumes u_{II} et u'_{II} étaient du même ordre de grandeur que dans l'appareil habituellement utilisé ; le volume u_I était environ dix fois plus faible.

9. Précision des mesures.

La mesure des pressions à la jauge de MacLeod est faite systématiquement en échelle quadratique. Nous estimons la précision absolue des mesures à 10 % aux pressions de l'ordre de 10^{-3} torr, et à mieux de 3 % quand elles sont supérieures à 10^{-2} torr.

La limite supérieure de l'erreur commise sur une quantité adsorbée en un point de l'isotherme est difficile à évaluer car elle dépend du nombre d'opérations d'adsorption successivement effectuées pour y parvenir. Avec chacun des appareils utilisés, pour un échantillon donné, plusieurs manipulations faites dans les mêmes conditions de températures sont généralement reproductibles à mieux de 2 %. Il en est de même de la reproductibilité des résultats obtenus sur un même graphite avec les deux appareils dans le domaine de mesure qui leur est commun (pression inférieure à une dizaine de millimètres).

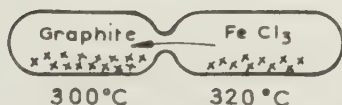
10. Hystérèse.

Seuls les graphites exfoliés ont fait l'objet de désorptions de façon systématique. Dans ce cas, nous n'avons jamais observé d'hystérèse, tout au moins aux pressions relatives inférieures à 0,8 environ. Aussi estimons-nous que, sauf au voisinage de la saturation, les isothermes obtenues avec du graphite exfolié ne sont pas altérées de manière appréciable par des phénomènes de condensation capillaire.

11. Exfoliation du graphite à partir de son composé d'insertion avec le chlorure ferrique.

a) Préparation du composé (graphite- FeCl_3)

On introduit dans une ampoule en pyrex du graphite et du chlorure ferrique (figure ci-contre). Le remplissage doit être effectué en atmosphère sèche en raison du caractère hygroscopique du chlorure ferrique. On scelle ensuite l'ampoule et on la place dans un four de façon que le graphite se trouve à 300°C et le chlorure ferrique à 320°C environ. Le chlorure ferrique distille alors et réagit avec le graphite pour donner le composé désiré. Celui-ci offre l'avantage d'être stable à la température ordinaire (il a été étudié par différents auteurs, notamment par RUDORFF et SCHULTZ (18), CROFT (19), GROSS (20)...).



Avec les trois graphites précédemment cités (le graphite naturel, le graphite SiC et le graphite pyrolytique), la quantité de chlorure ferrique insérée est approximativement la même, soit environ 1,7 g de chlorure ferrique par gramme de graphite. Il n'y a par contre aucune insertion appréciable avec le Sterling MTG (3000°C). On sait que ce graphite est constitué de sphérules ayant une texture en pelure d'oignon, dont la surface est exclusivement composée de facettes de structure hexagonale soudées les unes aux autres. On conçoit que cette propriété commune à tous les noirs de carbone hautement graphités soit de nature à rendre impossible l'insertion dans leur réseau de molécules étrangères.

b) Dissociation thermique du composé (graphite- FeCl_3).

En portant brusquement à haute température le composé

d'insertion considéré, on provoque par le départ brutal des molécules de chlorure ferrique la séparation plus ou moins complète des feuillets du graphite. On obtient ainsi un graphite floconneux dont la surface est d'autant plus développée que la température d'exfoliation est plus élevée. Les surfaces les plus importantes ont été obtenues en projetant le composé d'insertion dans un creuset de graphite porté à environ 1500 °C.

CHAPITRE II

FORME ET EVOLUTION DES ISOTHERMES OBTENUES

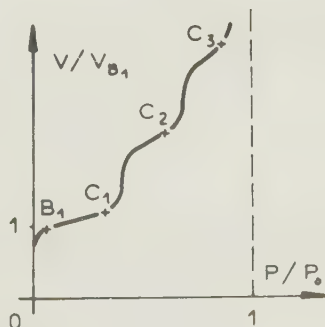
HOMOGENEITE DES SURFACES

1. Expression des résultats.

Les isothermes tracées sur les figures en ligne continue ont été déterminées sur du graphite exfolié par le procédé précédemment décrit. Nous les désignons, afin d'alléger l'écriture, par I_{exf} ou, si nécessaire, par $I_{\text{exf}}(X, T)$, X représentant l'adsorbant et T la température de l'isotherme.

A l'exception de celles de la figure 11, les isothermes tracées en ligne pointillée ont été obtenues avec le graphite naturel non exfolié ou le Sterling MTG (3000°C). Nous les désignons respectivement par I_{nat} ou $I_{\text{nat}}(X, T)$ et par I_{st} ou $I_{\text{st}}(X, T)$.

Toutes ces courbes traduisent, à la température T donnée, la variation de la quantité adsorbée en fonction de la pression p qui règne au-dessus de l'adsorbant ou de la pression relative p/p_0 , p_0 étant la pression de vapeur saturante du gaz à la température T . Elles comportent alternativement des parties "abruptes" de forte pente et des "paliers" de pente plus faible, de sorte qu'elles se présentent comme une succession de "marches" (voir figure ci-contre). Une partie de l'isotherme dans laquelle aucune variation sensible de la pression n'a pu être mise en évidence est dite "verticale".



On désigne par B_1 le point situé à une pression relative généralement comprise entre 10^{-2} et 10^{-1} qui marque le début d'un palier approximativement rectiligne jusqu'aux pressions relatives de 0,2 à 0,4 suivant les cas. Avec du graphite exfolié ou du Sterling, ce point correspond à un changement de pente important dans les isothermes, de sorte qu'il est alors bien défini en particulier par son ordonnée. Nous avons choisi les points B_1 comme repères dans la comparaison des isothermes entre elles. Sur les figures représentant une seule isotherme, la quantité adsorbée, soit V , est rapportée à la quantité adsorbée au point B_1 , soit V_{B_1} , prise comme unité. Quand il s'agit d'un réseau d'isothermes, on prend comme unité la quantité adsorbée, au point B_1 d'une isotherme particulière du réseau : nous avons choisi celle de $77,3^\circ\text{K}$ dans le cas du krypton et du méthane, et, pour le xénon, celle de $109,0^\circ\text{K}$. Les quantités adsorbées au point B_1 de ces isothermes sont représentées respectivement par $V_{B_1}(\text{Kr} ; 77,3)$, $V_{B_1}(\text{CH}_4 ; 77,3)$ et $V_{B_1}(\text{Xe} ; 109,0)$.

Les portions d'isothermes mettant en évidence les points B_1 qui nous ont servi de références sont encartées en échelles agrandies sur les figures 1, 3, 4, 5, 6, 7 et 11. Sur ces figures, la partie précédant immédiatement le point B_1 est supposée rectiligne. Nous verrons que ce n'est là qu'une première approximation, tout au moins en ce qui concerne le krypton.

Soient :

C_1 , l'extrémité du palier dont B_1 marque le début (voir figure, page précédente) ;

$C_2, C_3, \dots$, les points homologues de C_1 sur les paliers suivants

Nous appelons :

- première marche, la partie d'une isotherme comprise entre l'origine des axes de coordonnées et le point C_1 ,
- deuxième marche, la partie comprise entre C_1 et C_2 ,
- etc...

de façon générale
En outre, nous désignons par :

$V_M(X, T)$, la quantité de gaz adsorbé au point M de l'isotherme de $T^\circ\text{K}$;

$\Gamma_M(X, T)$, la concentration moléculaire superficielle (nombre de molécules adsorbées par unité d'aire) de la phase adsorbée au point M de l'isotherme de $T^\circ\text{K}$;

$\Gamma_o(X, T)$, la concentration moléculaire d'un plan de type (1, 1, 1) du cristal normal (cristal sans support, en présence de sa tension de vapeur saturante) de l'adsorbat X, à la température T. Rappelons que le méthane et les gaz rares cristallisent dans le système cubique à faces centrées pour lequel la structure d'un plan (1, 1, 1) est hexagonale.

On a entre $V_M(X, T)$ et $\Gamma_M(X, T)$ la relation :

$$V_M(X, T) = \frac{22\,400 \times A \times \Gamma_M(X, T)}{6,025 \cdot 10^{23}}, \text{ si } V_M(X, T)$$

représente la quantité, exprimée en centimètres cubes T.P.N., adsorbée sur la surface d'aire A.

2. Evolution des isothermes en fonction du degré d'exfoliation du graphite - Cas particulier de l'isotherme de krypton à 77,3°K (*) - Existence d'une courbe limite.

Quand on augmente la surface du graphite naturel, du graphite de SiC ou du graphite pyrolytique par dissociation thermique du composé (graphite-chlorure ferrique), on observe dans les isothermes, comme celle de krypton à 77,3°K, dont nous avons plus systématiquement étudié l'évolution, l'apparition d'une cassure au point B_1 et un développement des marches d'autant plus net que l'accroissement de la surface est plus important ; on peut même mettre en évidence de nouvelles marches en plus des trois connues jusqu'à présent.

En fait, l'isotherme tend rapidement vers une forme limite qui, à la précision des mesures près, est la même pour les trois graphites considérés. En ce qui concerne le graphite de SiC et le graphite naturel, on ne distingue plus d'évolution sensible de l'isotherme quand la surface initiale est multipliée par un facteur 20 à 30 lequel est bien inférieur au maximum que nous avons atteint dans les deux cas (86 pour le graphite de SiC, 210 pour le graphite naturel).

(*) Cette valeur de 77,3°K est certainement plus exacte que celle de 77,4°K indiquée dans nos précédentes publications (12 et 13).

Ces résultats sont illustrés sur les figures 1 et 2 : les points expérimentaux qui y sont représentés ont été obtenus avec sept échantillons différents de graphites exfoliés dont nous indiquons dans le tableau I la provenance, la température d'exfoliation, l'aire spécifique et le rapport de celle-ci à l'aire spécifique de la surface initiale ("accroissement de surface"). Comme on peut le constater, la dispersion des points obtenus est faible ; ceux-ci déterminent en fait une courbe - I_{exf} (Kr ; 77,3) - avec la même reproductibilité que s'ils provenaient d'un seul et même échantillon.

Les autres isothermes I_{exf} présentées dans ce travail ont été déterminées sur un ou plusieurs des échantillons du tableau I : celles de krypton, de xénon et de méthane des figures 8, 9 et 10 ont été obtenues avec les 2ème, 3ème et 6ème échantillons ; celles de xénon, méthane et argon des figures 3, 4 et 5 avec les 2ème et 3ème échantillons ; les autres proviennent du 2ème échantillon. Nous considérons toutes ces isothermes comme des courbes limites au même titre que celle de krypton à 77,3°K.

TABEAU I

Echantillons de graphite exfolié utilisés	Provenance	Température d'exfoliation en degrés C	Aire spécifique après exfoliation (en m ² /g)	Accroissement de surface
N° 1	Graphite naturel (0,4 m ² /g)	900	11	28
N° 2		1300	59	150
N° 3		1300	64	160
N° 4		1500	85	210
N° 5	Graphite de SiC (0,7 m ² /g)	900	15	21
N° 6		1200	60	86
N° 7	Graphite pyrolytique (aire spécifique faible, non mesurée)	1300	40	-

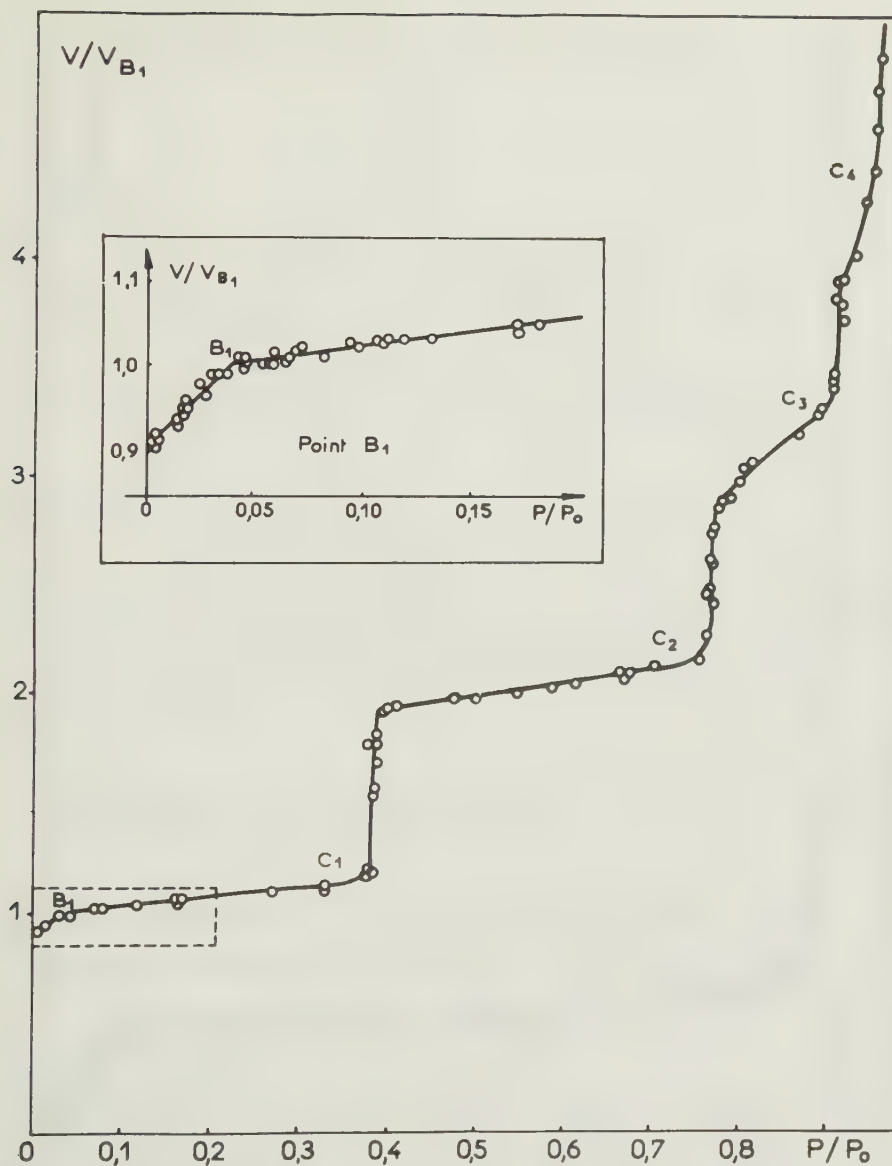


Figure 1 - Isotherme d'adsorption à 77,3°K de krypton sur du graphite exfolié. ($P_0 = 1,77$ torr)

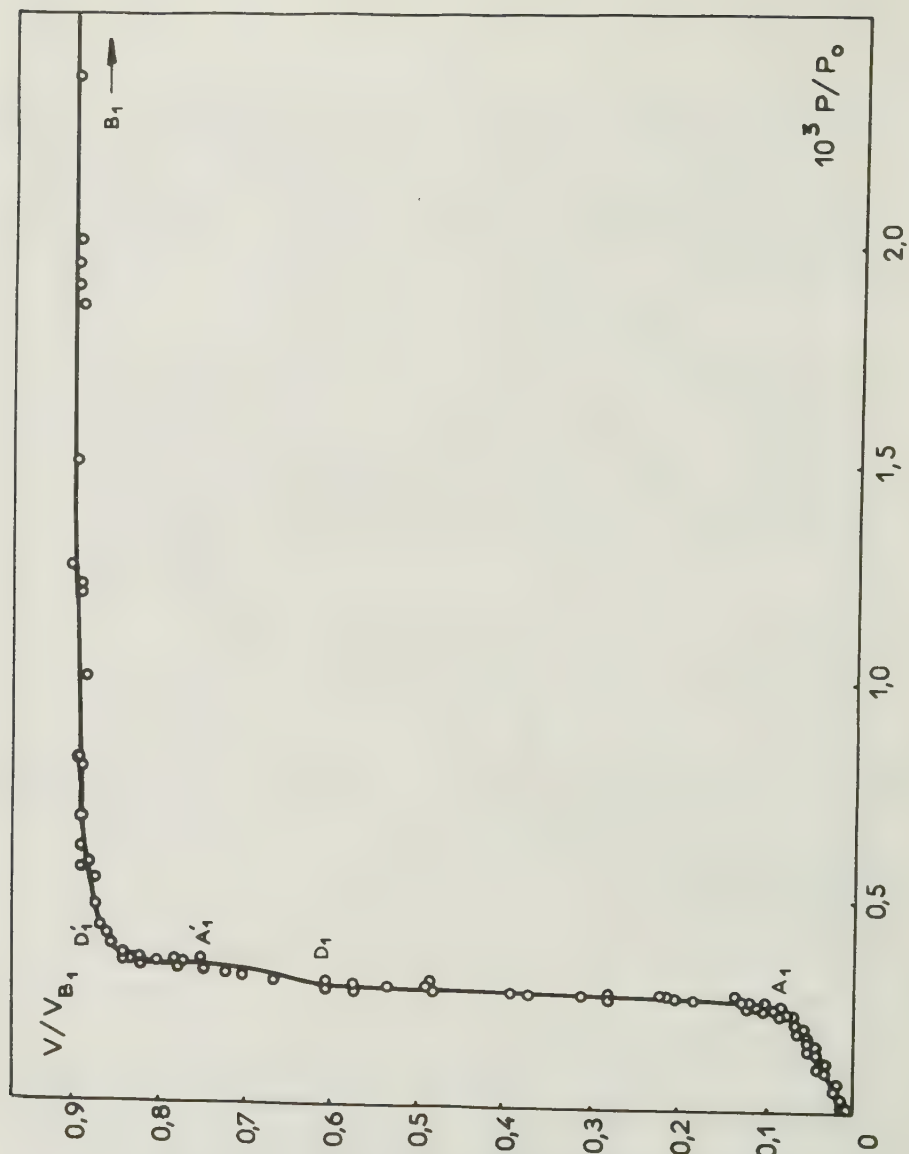


Figure 2 - Isotherme d'adsorption à 77,3°K de krypton sur du graphite exfolié. Domaine des faibles pressions relatives.

Remarque 1.-

Les aires spécifiques sont calculées en supposant que la section d'encombrement de la molécule de krypton au point B_1 de l'isotherme de $77,3^\circ\text{K}$ est égale à $14,3 \text{ \AA}^2$.

Nous verrons dans la deuxième partie du chapitre III que cette valeur est sans doute trop élevée d'une quinzaine de pour-cent.

Remarque 2.-

La surface la plus importante que nous ayons obtenue ($85 \text{ m}^2/\text{g}$) correspond à une séparation des feuillets qui est loin d'être totale. En effet, si ces derniers étaient tous entièrement séparés les uns des autres, ils représenteraient une surface d'environ 2600 m^2 par gramme de graphite, soit une trentaine de fois plus que la valeur maximale obtenue.

3. Adsorption sur les différents types de graphites : graphite exfolié, graphite naturel, Sterling MTG (3000°C).

a) Domaine des pressions relatives supérieures à 10^{-2} .

- Isothermes I_{exf} (Kr ; $77,3$), I_{exf} (Xe ; $109,0$) et I_{exf} (CH_4 ; $77,3$)

En plus de l'isotherme de krypton à $77,3^\circ\text{K}$ de la figure 1, nous avons déterminé sur du graphite exfolié les isothermes de xénon à $109,0^\circ\text{K}$ et de méthane à $77,3^\circ\text{K}$ (figures 3 et 4). Les trois courbes considérées ont une forme semblable qui se caractérise par l'existence d'un point B_1 bien défini et par une succession de quatre marches nettes. De même que l'isotherme de krypton, celle de méthane semble comporter une cinquième marche. Les 2ème, 3ème, 4ème marches présentent dans les trois cas des parties étendues pratiquement verticales. En effet, dans les intervalles de V/V_{B_1} compris entre environ $1,2$ et $1,9$; $2,3$ et $2,9$; $3,5$ et $3,9$, respectivement, la pression ne varie pas de plus de 2 à 3 pour-cent.

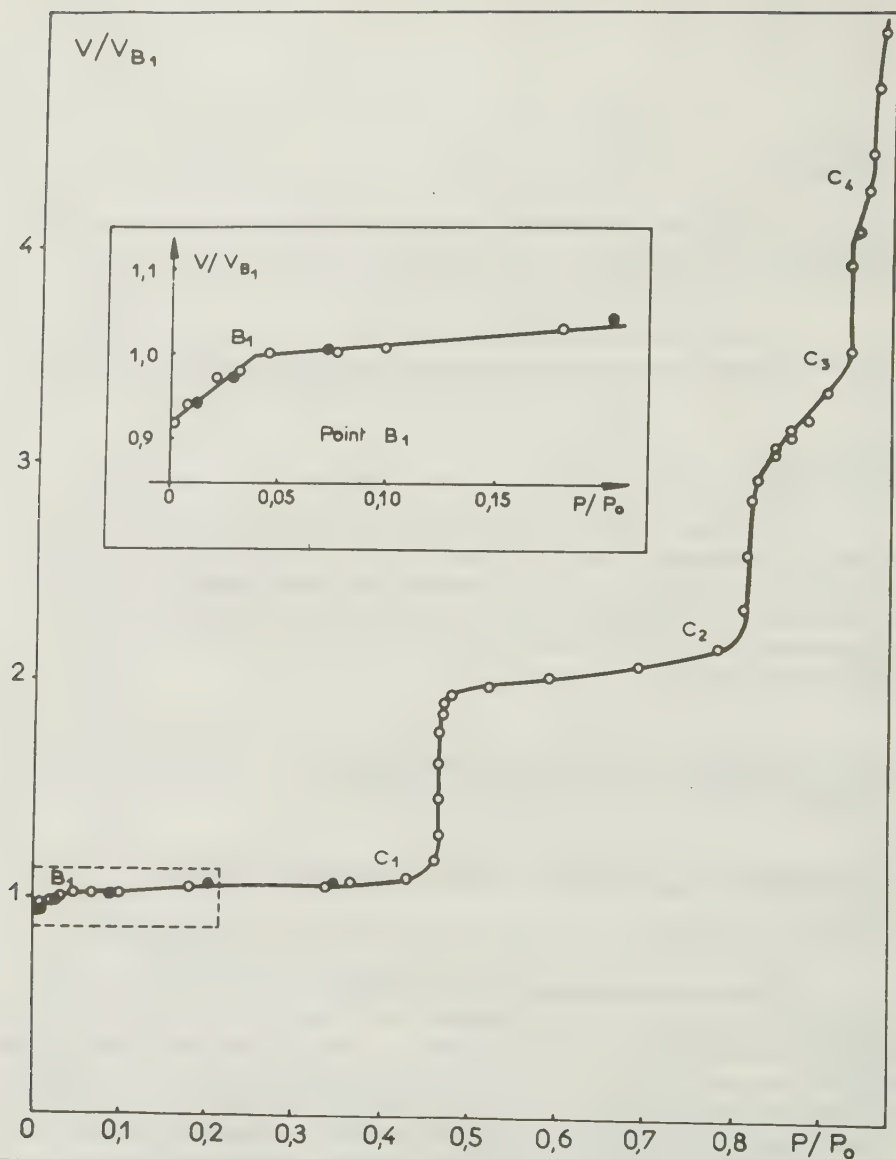


Figure 3 - Isotherme d'adsorption à 109,0°K de xénon :
 ○, sur du graphite exfolié ;
 ●, sur du Sterling MTG (3000°C).
 ($p_0 = 2,27$ torr)

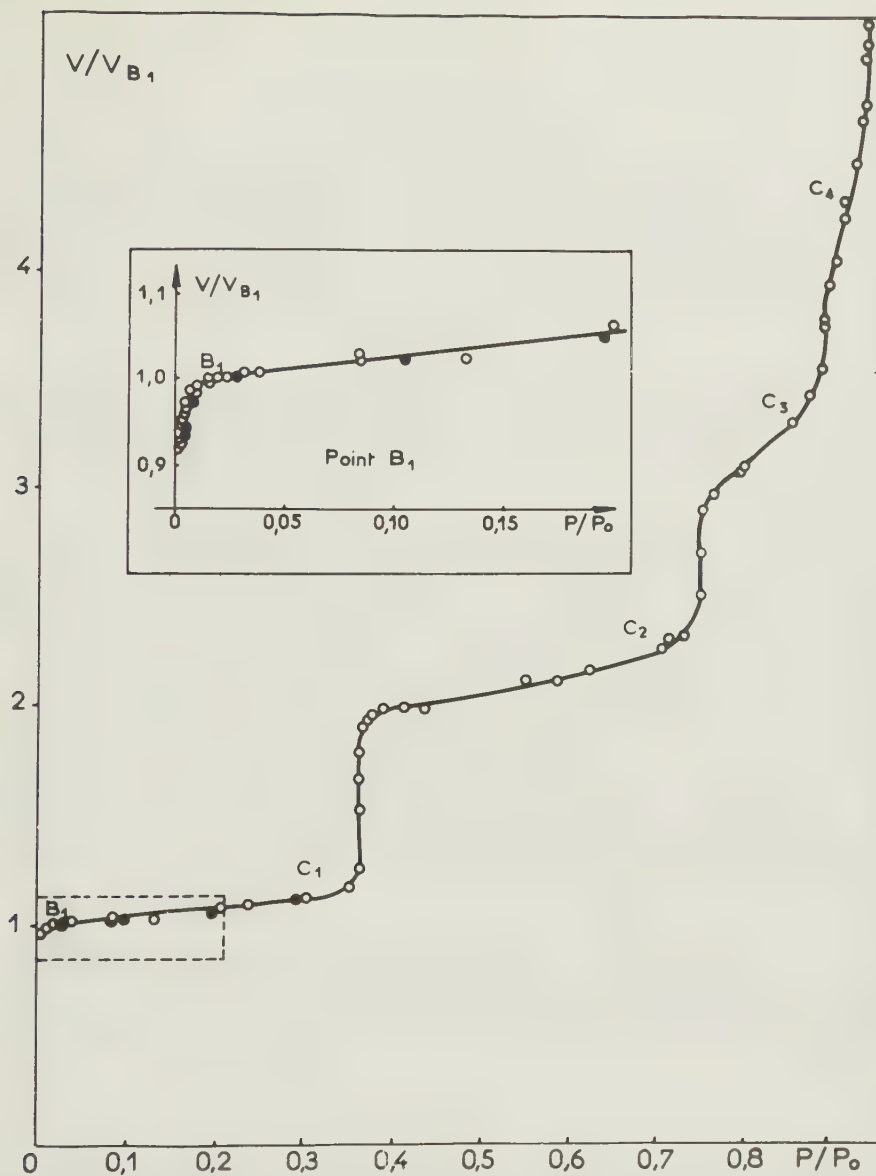


Figure 4 - Isotherme d'adsorption à 77,3°K de méthane :

○, sur du graphite exfolié ;

●, sur du Sterling MTG (3000°C).

($P_0 = 9,4$ torr)

- Isothermes I_{exf} (A ; 77,3) et I_{exf} (Ne ; 20,4)

L'adsorption d'argon et de néon sur du graphite exfolié doit certainement conduire à des isothermes analogues à celles obtenues avec le krypton, le xénon ou le méthane, à condition de travailler à des températures de moins de 70°K dans le cas de l'argon et d'une vingtaine de degrés au plus dans le cas du néon. Nous n'avons pas abordé une telle étude, du moins aux pressions relatives supérieures à 10^{-2} .

Des travaux antérieurs (2) ont montré que les isothermes d'argon vers 77°K ne comportaient aucune partie verticale en raison de la valeur trop élevée de la température. Nous avons cependant déterminé l'isotherme de 77,3°K dans le but surtout de préciser la position du point B_1 (figure 5).

En ce qui concerne le néon, seule a été étudiée la partie de l'isotherme de 20,4°K qui nous était accessible à l'aide de l'appareil muni des jauges de MacLeod (*). Etant donné la méthode de remplissage utilisée, le niveau du bain d'hydrogène liquide dans lequel était plongée l'ampoule d'adsorption oscillait d'environ 2 cm de part et d'autre d'un niveau moyen. Compte tenu de la basse température à laquelle on travaillait, il en résultait une imprécision sur les quantités adsorbées devenant importante aux pressions supérieures à quelques torr. Aussi nous sommes-nous limité en fait aux pressions inférieures à 4 torr, c'est-à-dire aux pressions relatives inférieures à 0,1, la tension de vapeur saturante du néon étant approximativement de 40 torr à 20,4°K. Nous avons cependant pu étudier la plus grande partie de la première marche et situer en particulier le point B_1 (voir encart de la figure 6).

A l'exception de celle de néon, toutes les isothermes que nous venons de présenter ont été déterminées également sur le graphite naturel et le Sterling, mais seule l'a été dans tout le domaine de pressions relatives compris entre 10^{-2} et 1, l'isotherme de krypton à 77,3°K.

(*) Cette isotherme a pu être déterminée grâce au matériel mis à notre disposition par le Laboratoire de Monsieur le Professeur BIZETTE et au concours de Messieurs BAGARD et REGNIER.

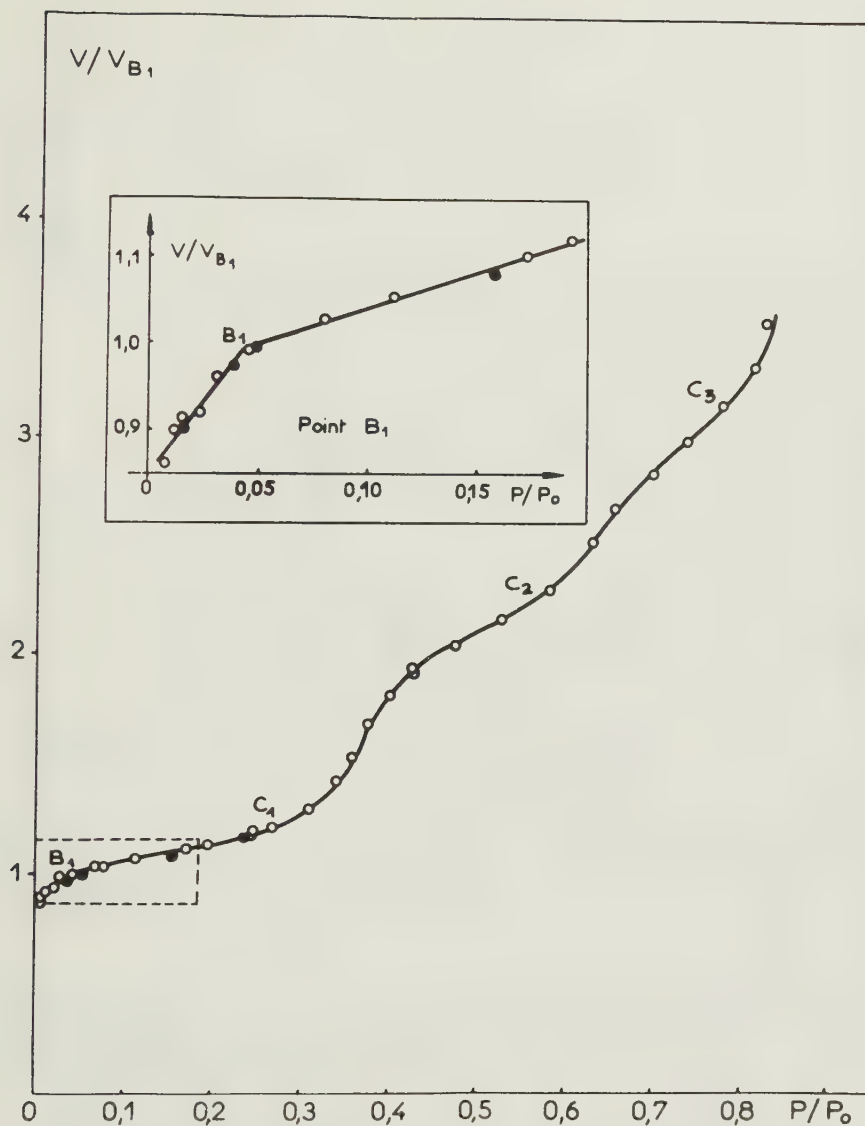


Figure 5 - Isotherme d'adsorption à 77,3°K d'argon :

- , sur du graphite exfolié ;
- , sur du Sterling MTG (3000°C).

($P_0 = 200$ torr)

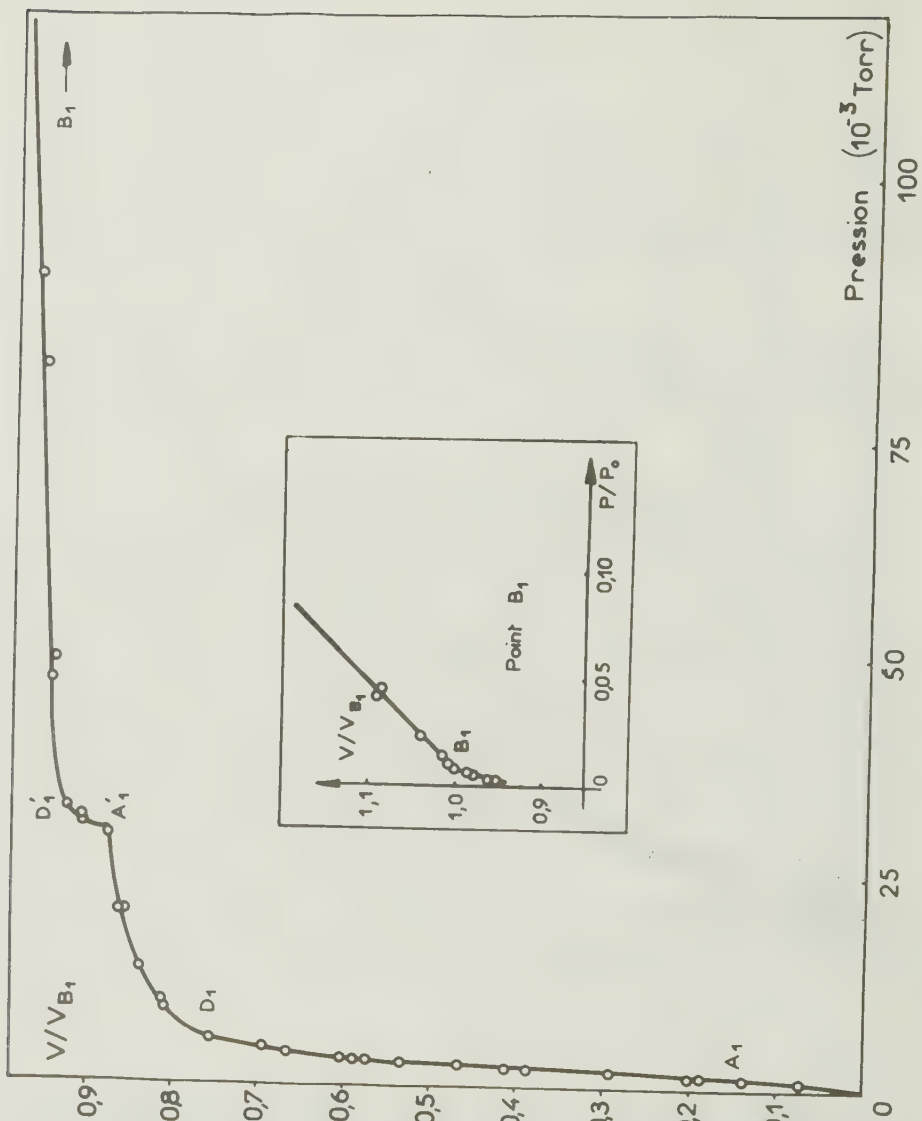


Figure 6 - Isotherme d'adsorption à 20,4°K de néon sur du graphite exfolié. - Domaine des pressions relatives inférieures à 0,1. ($P_0 \neq 40$ torr)

- Isothermes I_{nat} (Kr ; 77,3) et I_{St} (Kr ; 77,3)

Comme on peut le constater sur la figure 7, les isothermes I_{nat} et I_{St} de krypton à 77,3°K se distinguent de l'isotherme I_{exf} correspondante sur différents points. En premier lieu, elles ne comportent toutes deux que trois marches nettes. De plus,

- les marches de l'isotherme I_{nat} présentent comme celles de l'isotherme I_{exf} , des parties verticales, mais elles sont toutes moins étendues y compris celles de la première marche ainsi que nous le verrons ultérieurement. Le pied de ces marches se trouve décalé vers les ordonnées croissantes par rapport au pied des marches correspondantes de l'isotherme I_{exf} , le décalage étant d'autant plus important que le numéro de la marche est plus élevé. On remarque d'autre part que le point B_1 est moins bien défini par suite de l'absence d'une cassure nette dans l'isotherme.
- quant à l'isotherme I_{St} , elle se confond, à la précision des mesures près, avec l'isotherme I_{exf} dans toute la région précédant le pied de la deuxième marche ; ses marches deviennent ensuite moins nettes et s'estompent sur place par rapport à celles de l'isotherme I_{exf} .

- Isothermes I_{nat} et I_{St} de xénon à 109,0°K, de méthane et d'argon à 77,3°K

Les figures 3, 4 et 5 montrent qu'aux pressions relatives inférieures à environ à 0,3 auxquelles nous nous sommes limité, le Sterling conduit aux mêmes résultats que le graphite exfolié, comme pour l'adsorption de krypton à 77,3°K.

Nous n'avons pas représenté les isothermes relatives au graphite naturel ; chacune d'elles diffère de l'isotherme I_{exf} correspondante de la même manière que pour le krypton à 77,3°K : point B_1 moins bien défini et pente du palier B_1C_1 plus élevée.

b) Domaine des faibles pressions relatives - Forme particulière de la première marche.

- Adsorption de krypton à 77,3 et 90,1°K, de xénon à 105,0 et 109,0°K et de méthane à 77,3°K

En adsorbant du krypton à 90°K sur du graphite de SiC, nous

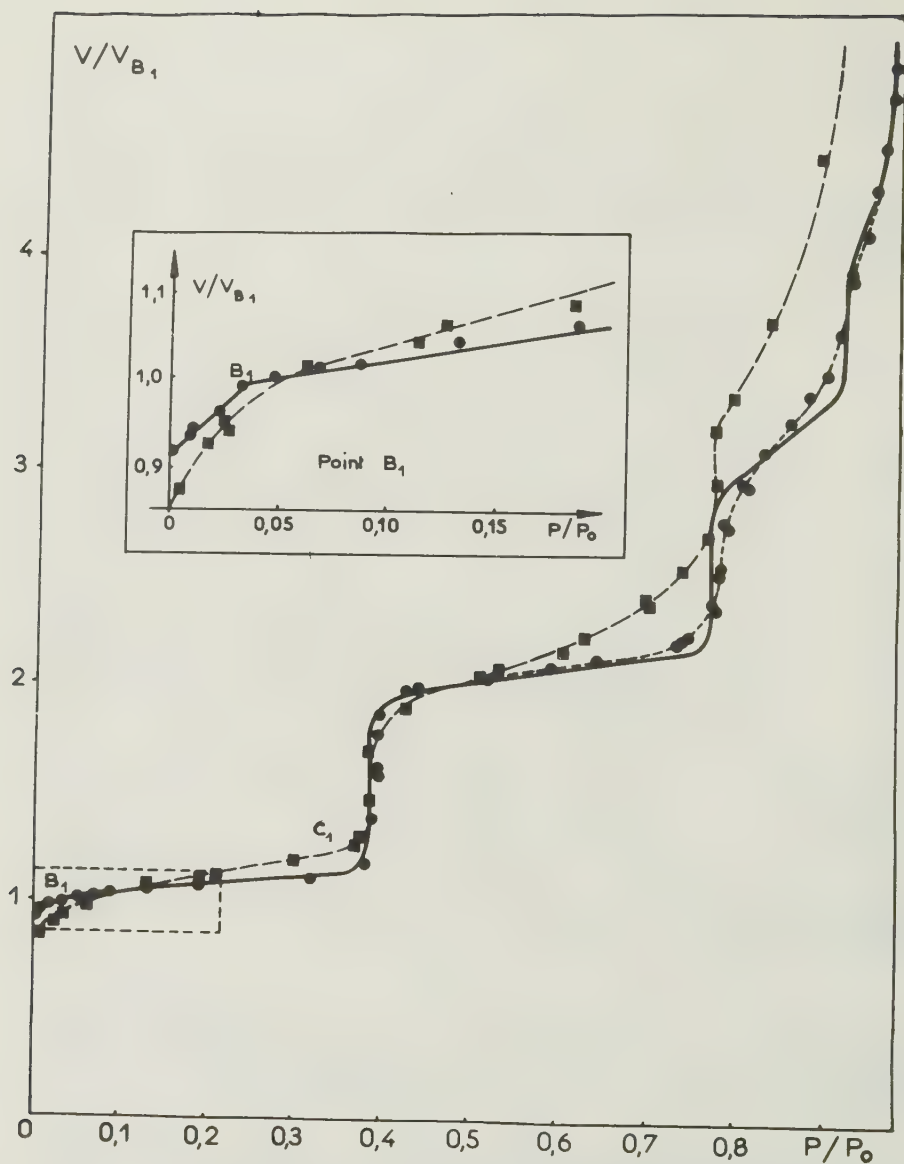


Figure 7 - Isothermes d'adsorption à 77,3°K de krypton :
 en trait continu, sur du graphite exfolié ;
 ●, sur du Sterling MTG (3000°C) ;
 ■, sur du graphite naturel.

avons mis en évidence une isotherme d'allure particulière (6). De forme sigmoïde en première approximation, sa première marche présentait en fait dans sa partie supérieure, une portion verticale d'une étendue correspondant environ au dixième de la quantité adsorbée au point B_1 .

Cette isotherme a été reproduite quant à sa forme avec le graphite exfolié, le graphite naturel et le Sterling (figure 8). En outre, il s'est révélé par la suite que l'isotherme de $77,3^\circ\text{K}$ (figure 8 également) comportait très vraisemblablement non pas une partie verticale comme il est généralement admis, mais deux.

Des isothermes analogues aux deux précédentes ont également été mises en évidence avec le xénon à $105,0^\circ\text{K}$ et à $109,0^\circ\text{K}$ (figure 9) ainsi qu'avec le méthane à $77,3^\circ\text{K}$ (figure 10) toujours sur les trois mêmes types de graphites considérés. Toutes ces isothermes dont chacune constitue la partie essentielle d'une première marche, se présentent donc en fait comme une succession de deux marches $OA_1D_1A'_1$ et $A'_1D'_1B_1$ que nous qualifions de "sous-marches", afin d'éviter toute ambiguïté.

De plus, il convient de souligner que les deux sous-marches $OA_1D_1A'_1$ et $A'_1D'_1B_1$ sont dans tous les cas, l'une et l'autre sensiblement moins développées avec le graphite naturel qu'avec le graphite exfolié et le Sterling, et que ces deux derniers conduisent à des isothermes pratiquement confondues. Ces résultats généralisent donc ceux précédemment décrits en ce qui concerne le domaine des pressions relatives supérieures à 10^{-2} .

- Cas du néon et de l'argon

La figure 6 montre que la première marche de l'isotherme de néon à $20,4^\circ\text{K}$ déterminée sur du graphite exfolié présente une forme analogue à celle des isothermes que nous venons de décrire.

Des résultats obtenus à la suite d'une étude sommaire, et qui demandent par conséquent confirmation, semblent indiquer qu'il en est de même pour l'argon vers 63°K . Quant à la première marche de l'isotherme de $77,3^\circ\text{K}$, de forme sigmoïde, elle ne comporte apparemment aucun "accident", hormis la cassure définissant le point B_1 . Aussi n'avons-nous pas jugé utile de la reproduire ici.

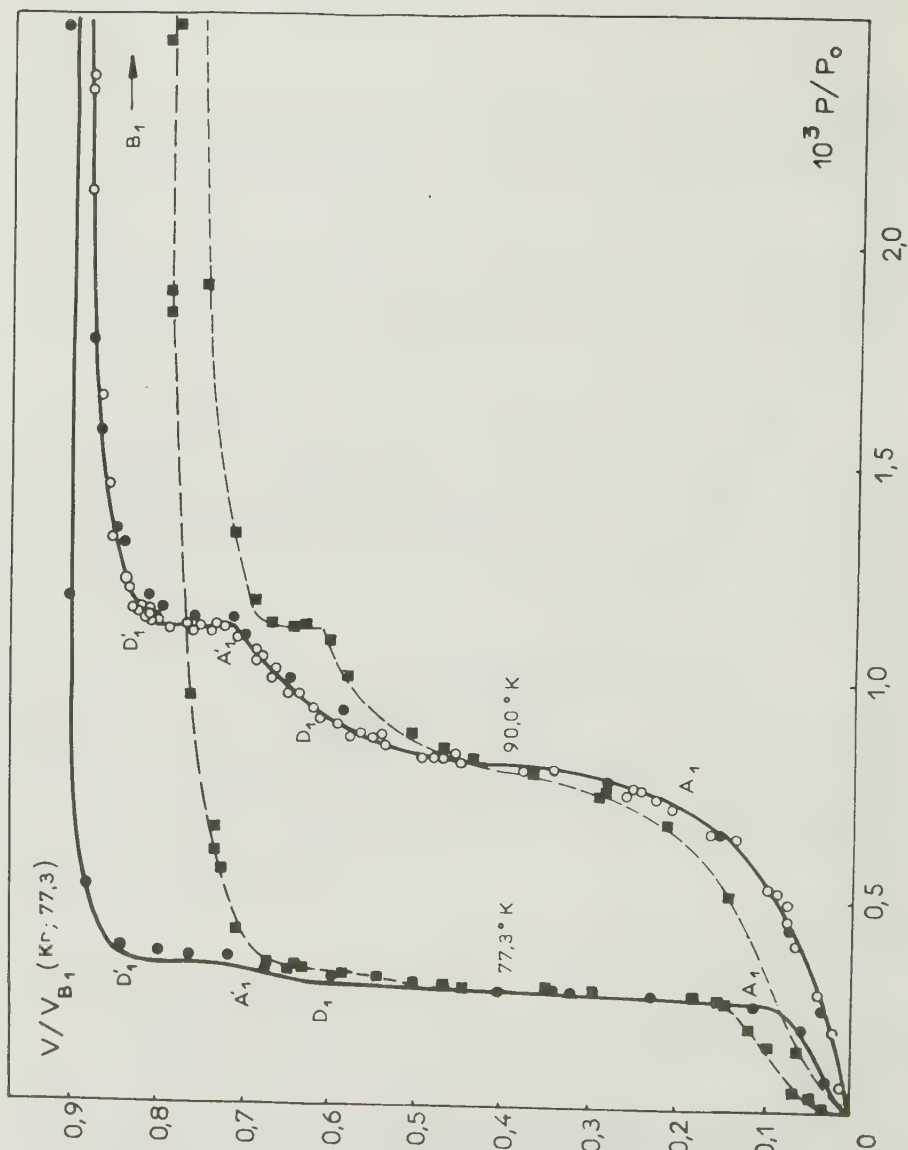


Figure 8 - Isothermes d'adsorption à 77,3 et 90,1°K de krypton :
 ○, et en trait continu, sur du graphite exfolié ;
 ●, sur du Sterling MTG (3000°C) ;
 ■, sur du graphite naturel.

Domaine des faibles pressions relatives.

Les points expérimentaux relatifs à l'isotherme de 77,3°K sur graphite exfolié n'ont pas été indiqués par souci de clarté. Ils ont été donnés par ailleurs (figure 2).

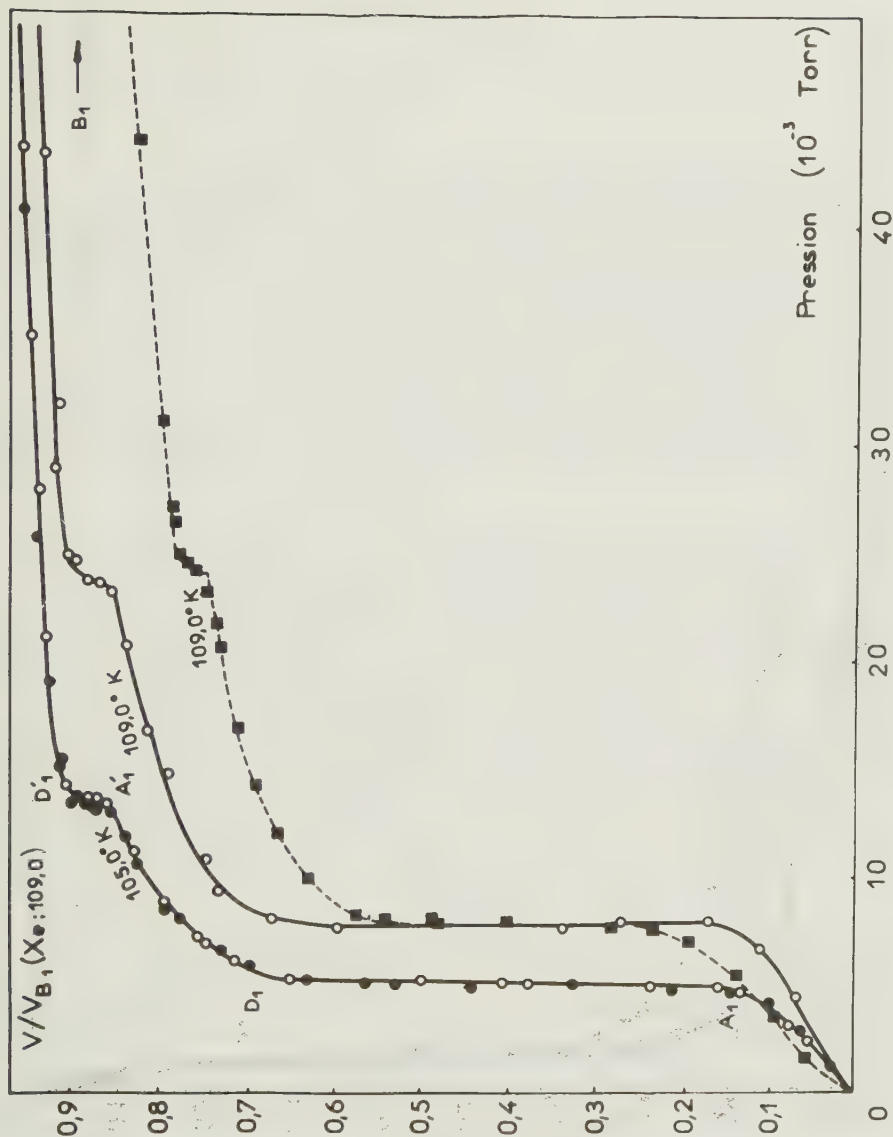


Figure 9 - Isothermes d'adsorption à 105,0 et 109,0°K de xénon :
 ○, sur du graphite exfolié ;
 ●, sur du Sterling MTG (3000°C) (105°K seulement) ;
 ■, sur du graphite naturel (109°K seulement).
 Domaine des faibles pressions relatives.

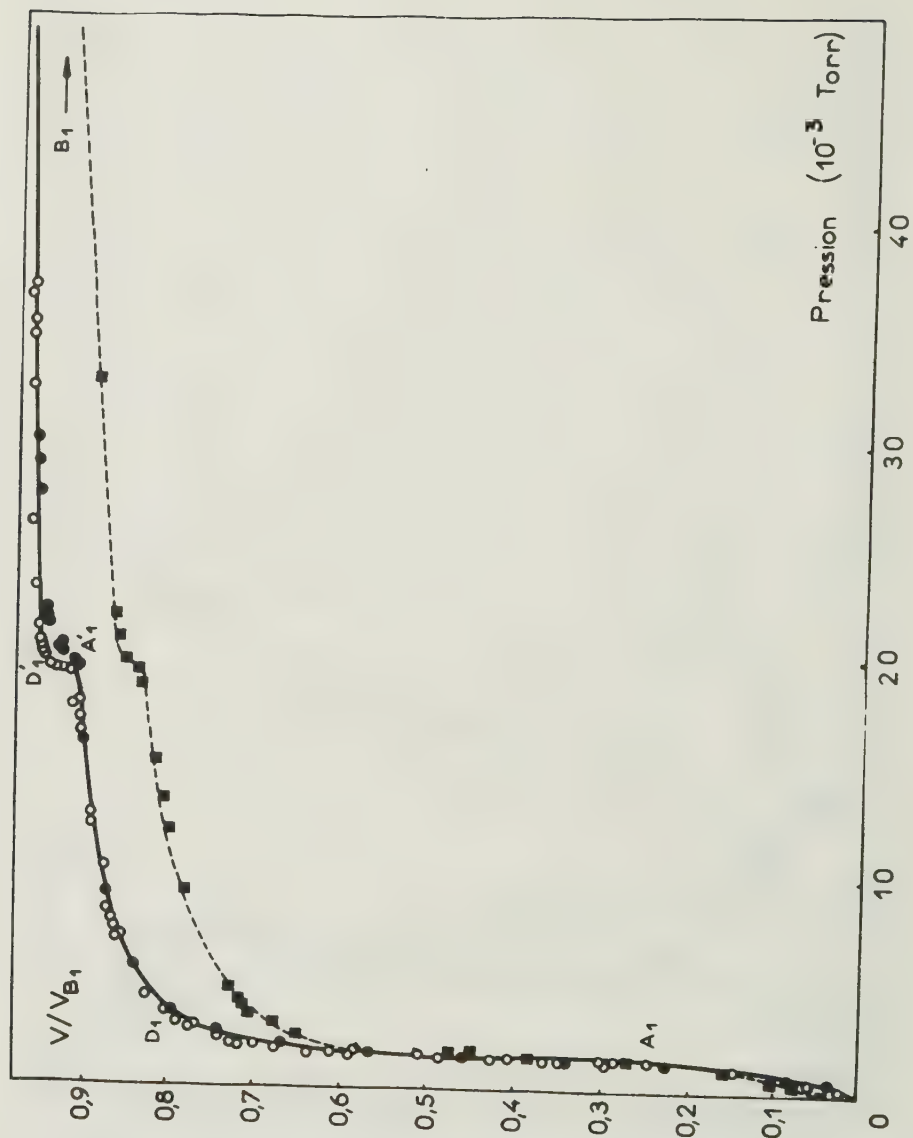


Figure 10 - Isothermes d'adsorption à 77,3°K de méthane :

- , sur du graphite exfolié ;
- , sur du Sterling MTG (3000°C) ;
- , sur du graphite naturel.

Domaine des faibles pressions relatives.

4. Originalité des résultats obtenus.

La dissociation thermique du composé d'insertion avec le chlorure ferrique se révèle être le premier procédé d'exfoliation du graphite qui ait eu pour effet une amélioration de la netteté des marches dans les isothermes d'adsorption comme celle de krypton à $77,3^{\circ}\text{K}$ par exemple. Il a été montré (21) qu'avec des graphites exfoliés par d'autres procédés tels que l'oxydation anodique ou l'oxydation par l'oléum, les marches de l'isotherme considérée étaient moins marquées qu'avec un graphite ordinaire. Il en est de même pour les graphites exfoliés par BOEHM et Coll. (22) à partir d'oxyde graphitique. La figure 11 montre en effet qu'avec deux de ces graphites que nous a aimablement fournis le Dr BOEHM, la première marche de l'isotherme ne comporte aucune partie verticale.

Les isothermes de krypton, xénon et méthane des figures 1, 3 et 4 obtenues avec du graphite exfolié à partir du composé d'insertion avec le chlorure ferrique se distinguent de toutes celles que l'on rencontre dans la littérature par le nombre et la netteté de leurs marches. En effet, si l'on excepte celles obtenues avec des surfaces composées (comme par exemple, l'isotherme d'adsorption d'éthane à 90°K déterminée par ROSS et WINKLER (23) sur la fluorine présentant plusieurs types de faces cristallines), dans les meilleurs cas les isothermes ne présentent pas plus de trois marches nettes ; il en est ainsi notamment des isothermes de krypton à 77° et à $70,2^{\circ}\text{K}$ respectivement de SINGLETON-HALSEY (24) et de CLARK (25) et de l'isotherme d'argon à $64,5^{\circ}\text{K}$ de PRENZLOW et HALSEY (26), toutes obtenues avec du noir P33 hautement graphité.

Enfin en ce qui concerne l'adsorption aux faibles pressions relatives, les premières marches des isothermes qui ont été obtenues jusqu'à présent sur le graphite ont une forme sigmoïde (c'est le cas par exemple des isothermes d'argon entre 63 et 77°K de JURA et CRIDDLE (27) et de krypton à $90,1^{\circ}\text{K}$ de ROSS et WINKLER (28)), ou ne comporte qu'une seule partie verticale (il en est ainsi des isothermes de krypton à $70,2^{\circ}\text{K}$ de CLARK (25), d'heptane normal à température ordinaire de JURA et Coll. (29) ou de CFCI_3 à $194,7$ et $208,2^{\circ}\text{K}$ de MACHIN et ROSS (30)). On ne trouve nulle part dans la littérature d'isothermes de formes aussi complexes que celles que nous avons mises en évidence.

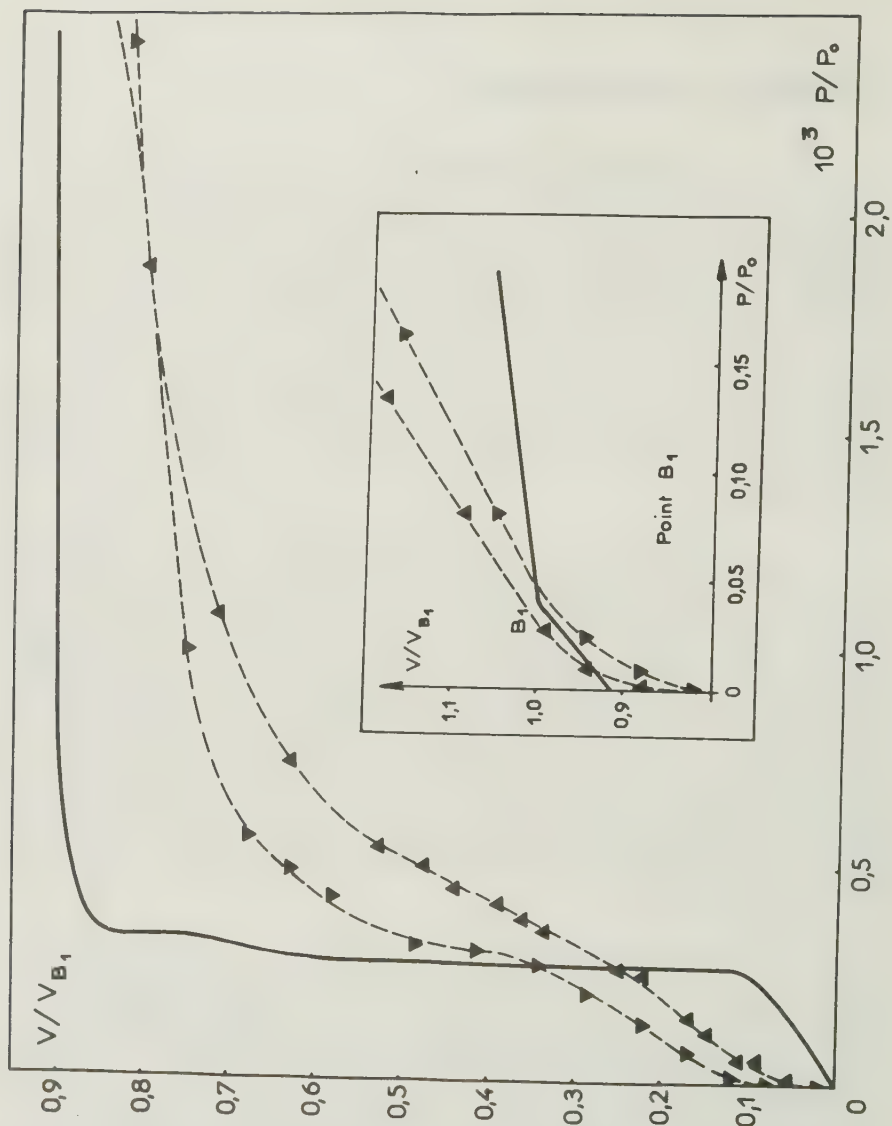


Figure 11 - Isothermes d'adsorption à 77,3°K de krypton :
 en trait continu, sur du graphite exfolié par dissociation
 thermique du composé d'insertion (graphite- FeCl_3) ;
 ▼, sur du graphite exfolié à partir d'oxyde graphitique
 réduit par l'hydrazine ($220 \text{ m}^2/\text{g}$) ;
 ▲, sur du graphite exfolié à partir d'oxyde graphitique
 réduit thermiquement ($430 \text{ m}^2/\text{g}$).

5. Homogénéité des surfaces.

a) Supériorité du graphite exfolié.

L'augmentation dans les isothermes du nombre et de la netteté des marches ou sous-marches après exfoliation du graphite par dissociation thermique de son composé d'insertion avec le chlorure ferrique, ne peut être attribuée qu'à une amélioration de l'homogénéité de la surface.

Etant donné que l'exfoliation consiste en une séparation plus ou moins complète des plans graphitiques, on doit en conclure que les bords de ces derniers sont les principaux responsables de l'hétérogénéité.

Ceci suppose que notre procédé d'exfoliation ne détériore pas les feuillets. Tel n'est pas le cas des autres procédés (cf page 36), en raison sans doute de leur caractère trop violent. C'est en effet ce que semble indiquer l'absence de partie verticale dans les isothermes correspondantes.

En outre, l'existence pour chaque isotherme d'une courbe limite I_{exf} qui est la même pour les trois variétés de graphites que nous avons utilisées, laisse supposer qu'il ne doit pas y avoir de différence sensible entre cette courbe et celle que l'on obtiendrait dans le cas idéal d'une surface graphitique uniforme.

Cette conclusion est confirmée par le fait que la première marche des isothermes est pratiquement la même avec le graphite exfolié et le Sterling MTG (3000°C). Comme il a déjà été rappelé, on sait en effet que ce dernier est un graphite très pur dont la surface est exclusivement constituée de faces de structure hexagonale soudées les unes aux autres.

La quasi-identité des résultats auxquels conduisent en première marche les graphites exfoliés et le Sterling, montre en même temps que le chlorure ferrique restant à l'état de traces dans le graphite exfolié n'altère pas les isothermes I_{exf} de façon appréciable.

La différence que l'on observe à partir de la deuxième marche entre les isothermes de krypton à 77,3°K (figure 7) provient proba-

blement pour la plus grande part de condensations intergranulaires au sein des agglomérats que forment les sphérules de Sterling dont le diamètre n'est que d'environ $0,1 \mu$ (*).

Avec du graphite exfolié, de tels phénomènes ne se manifesteraient qu'au voisinage de la saturation, étant donné que nous n'avons pu déceler de l'hystérèse aux pressions relatives inférieures à 0,8. Aussi est-ce surtout pour des raisons de texture et de granulométrie que la surface du Sterling, et sans doute de tout autre noir de carbone hautement graphité, se comporte comme une surface moins homogène que celle du graphite exfolié.

b) Estimation du degré d'hétérogénéité de la surface du graphite naturel à partir de l'isotherme de $77,3^\circ\text{K}$ de krypton.

Les figures 12 et 13 montrent qu'il est possible de décomposer l'isotherme I_{nat} (Kr ; $77,3$) en deux isothermes :

- la première, soit kI_{exf} (Kr ; $77,3$), étant la transformée de l'isotherme I_{exf} (Kr ; $77,3$) par une affinité suivant l'axe des ordonnées de rapport k tel que les parties verticales des marches soient de même longueur que dans l'isotherme I_{nat} (Kr ; $77,3$) ($k = 0,71$) ;

- la deuxième, soit I' (Kr ; $77,3$), ayant une allure monotone et s'apparentant à une courbe de type III de la classification B.E.T.

Si l'on admet que l'isotherme I_{exf} est représentative de l'adsorption de krypton sur une surface graphitique uniforme, on doit considérer l'isotherme kI_{exf} comme relative à la fraction uniforme de la surface du graphite naturel considéré. Quant à l'isotherme I' , elle correspondrait à la fraction non uniforme de la surface, c'est-à-dire principalement à la partie de la surface constituée par les bords des feuillets.

Le rapport de l'ordonnée du point B_1 de l'isotherme I' à l'ordonnée du même point de l'isotherme I_{nat} est approximativement

(*) La granulométrie très fine des graphites artificiels a pour conséquence des temps de mise en équilibre des pressions notablement plus longs que dans le cas des graphites exfoliés.

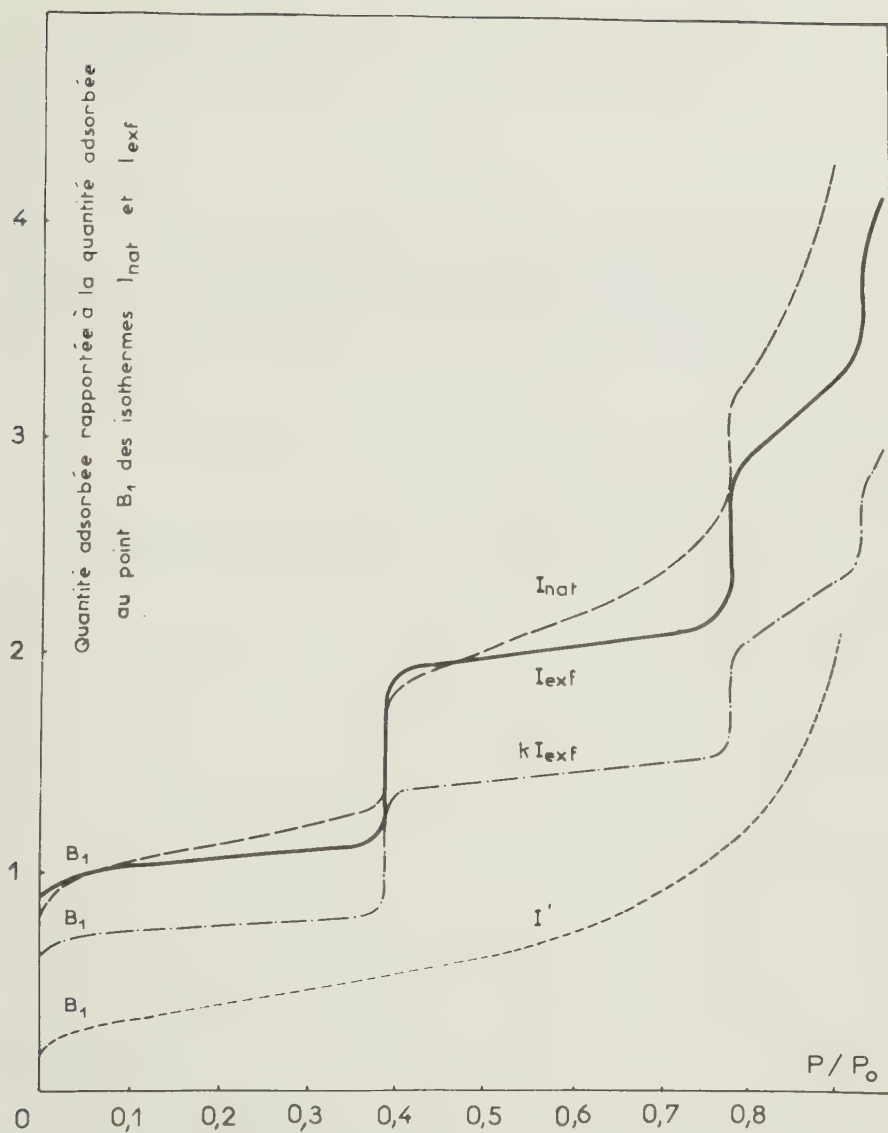


Figure 12 - Décomposition de l'isotherme $I_{nat}(\text{Kr} ; 77,3)$ en deux isothermes : $k I_{exf}(\text{Kr} ; 77,3)$ et $I'(\text{Kr} ; 77,3)$.

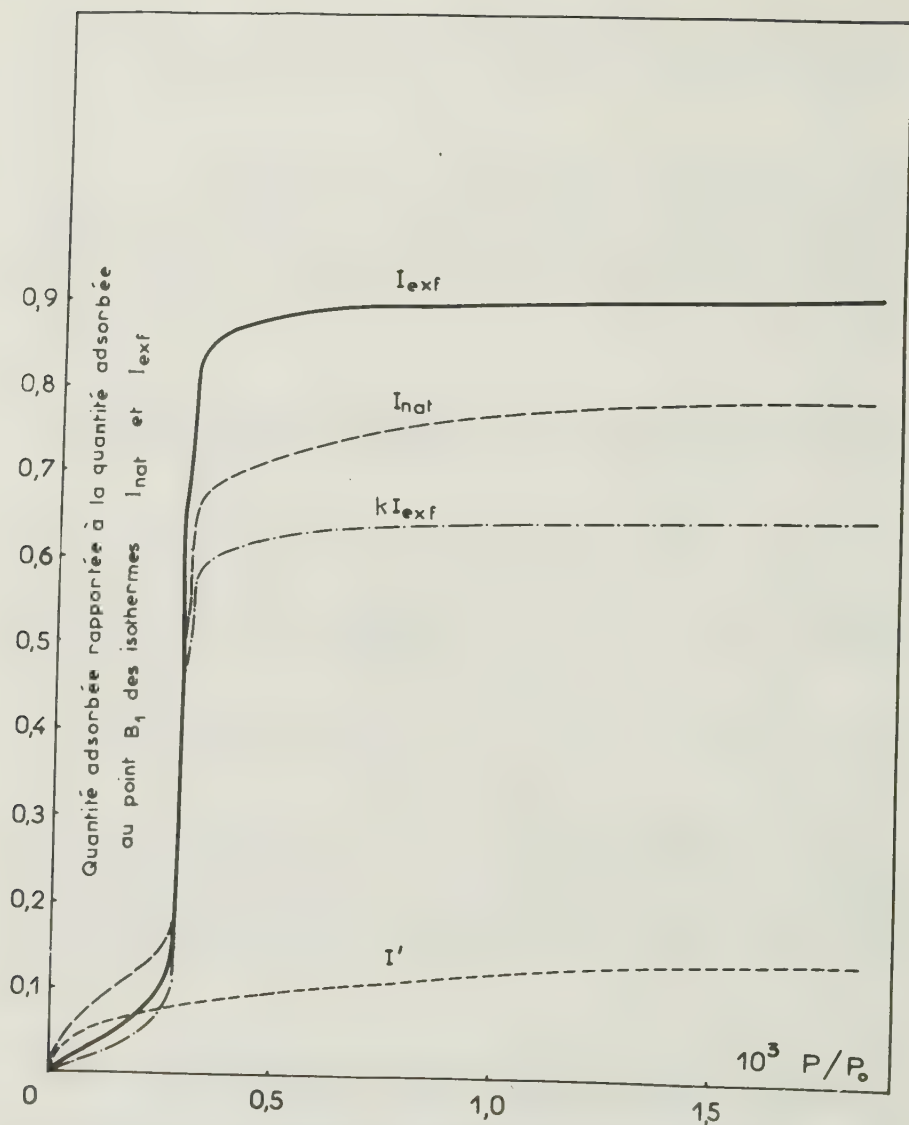


Figure 13 - Décomposition de l'isotherme $I_{nat}(\text{Kr} ; 77,3)$ en deux isothermes : $kI_{ext}(\text{Kr} ; 77,3)$ et $I'(\text{Kr} ; 77,3)$;
Domaine des faibles pressions relatives.

égal au degré d'hétérogénéité de la surface ; on le trouve égal à 0,3 environ.

Remarque. -

La forme de l'isotherme I' montre que la partie non uniforme de la surface a pour effet un accroissement de la pente des différents paliers de l'isotherme résultante, principalement au-delà de la deuxième marche. C'est pourquoi la détection de plus de trois marches est pratiquement impossible.

CHAPITRE III

CROISSANCE DE LA PHASE ADSORBÉE SUR LA FRACTION

UNIFORME DE LA SURFACE DU GRAPHITE

Dans ce chapitre, on tente de préciser à partir des isothermes obtenues sur le graphite exfolié, les phénomènes qui peuvent accompagner la formation des différentes couches d'adsorption sur la fraction uniforme de la surface du graphite.

1ère PARTIE : CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES.

1. Application de l'équation de CHAMPION et HALSEY - Loi de décroissance du potentiel d'adsorption.

L'équation établie par CHAMPION et HALSEY (9) pour rendre compte des isothermes à marches est la suivante :

$$p/p_0 = \left[(\theta_n - \theta_{n+1}) / (\theta_{n-1} - \theta_n) \right] \exp \left[(-E_n/RT) + (w/RT)(-2g_n\theta_n + 1) \right]$$

où :

p/p_0 est la pression relative du gaz en équilibre avec la phase adsorbée ;

θ_n , le taux de remplissage de la $n^{\text{ième}}$ couche ;

E_n , l'excès d'énergie que possède, par rapport à l'énergie de condensation, une molécule adsorbée de la $n^{\text{ième}}$ couche (potentiel d'adsorption) ;

w , l'énergie d'interaction latérale de l'adsorbat rapportée à une mole ;

R, la constante des gaz parfaits ;

g_n , un paramètre a priori différent dans chaque couche, pouvant varier de 0 à 1. Introduit formellement par CHAMPION et HALSEY, ce paramètre est destiné à rendre compte du caractère limité du nombre de marches. Un nombre infini de marches correspondrait à une valeur de g_n égale à l'unité et serait le fait, d'après les auteurs, d'une "compatibilité" totale entre le réseau de l'adsorbat et celui de l'adsorbant.

SINGLETON et HALSEY (31) ont déduit de l'équation précédente une expression simple donnant la valeur de la pression relative p_n/p_0 de la partie verticale ou du point d'inflexion de la $n^{\text{ième}}$ marche, soit :

$$\log p_n/p_0 = - E_n/RT + w(1 - g_n)/RT \quad (1)$$

(on obtient cette relation en remplaçant dans l'équation considérée θ_n par $1/2$, θ_{n-1} par 1 et θ_{n+1} par 0)

Si, comme le font ces auteurs, on pose $E_n = E_1/n^3$ et $g_n = g$, l'équation (1) s'écrit :

$$\log p_n/p_0 = - E_1/n^3 RT + w(1 - g)/RT \quad (2)$$

Précisons que l'égalité $E_n = E_1/n^3$ repose sur deux hypothèses essentielles :

1° - l'énergie d'interaction $U(r)$ entre deux molécules peut s'exprimer sous la forme :

$$U(r) = U_0 \frac{(r_0)^{12}}{r} - 2U_0 \frac{(r_0)^6}{r} \quad \text{où :}$$

r est la distance séparant les deux molécules ;

r_0 , la valeur de r pour laquelle $dU(r)/dr = 0$;

U_0 , la valeur correspondante de $U(r)$.

Dans ces conditions, on établit, moyennant certaines approximations, que l'énergie potentielle d'une molécule située à une distance Z de la surface du solide varie comme $1/Z^3$ dans la mesure où Z est suffisamment grand pour que les forces répulsives soient négligeables

devant les forces attractives.

2° - On suppose égales les distances séparant deux couches successives, y compris la distance de la première couche à la surface de l'adsorbant.

TABLEAU II : valeurs de p_n/p_0

Isotherme Numéro de marche n	I_{exf} (Kr ; 77,3)	I_{exf} (Xe ; 109,0)	I_{exf} (CH ₄ ; 77,3)
	($p_0 = 1,77$ torr)	($p_0 = 2,27$ torr)	($p_0 = 9,4$ torr)
2	0,385	0,465	0,365
3	0,775	0,82	0,755
4	0,925	0,93	0,895
5	(0,97)	-	(0,95)

Dans le tableau II sont indiquées les valeurs des pressions relatives p_n/p_0 auxquelles se situent les parties verticales des 2ème, 3ème, ..., marches ($n = 2, 3, \dots$) des isothermes de krypton, xénon, et méthane des figures 1, 3 et 4 respectivement. A partir de ces valeurs expérimentales, il est possible de vérifier les hypothèses $E_n = E_1/n^3$ et $g_n = g$ de la façon suivante :

Posons $E_n = E_1/n^x$, l'équation (1) s'écrit alors :

$$\log p_n/p_0 = - \frac{E_1}{n^x RT} + \frac{w}{RT} (1 - g_n) \quad (3)$$

Si l'on porte en fonction de $1/n^x$ les valeurs de $\log p_n/p_0$ calculées à partir des données du tableau II, pour chacune des isothermes concernées les points représentatifs s'inscrivent sur un faisceau de courbes dont chacune correspond à une valeur particulière de x (figures 14, 15 et 16). Toutes ces courbes passent, en effet, approxi-

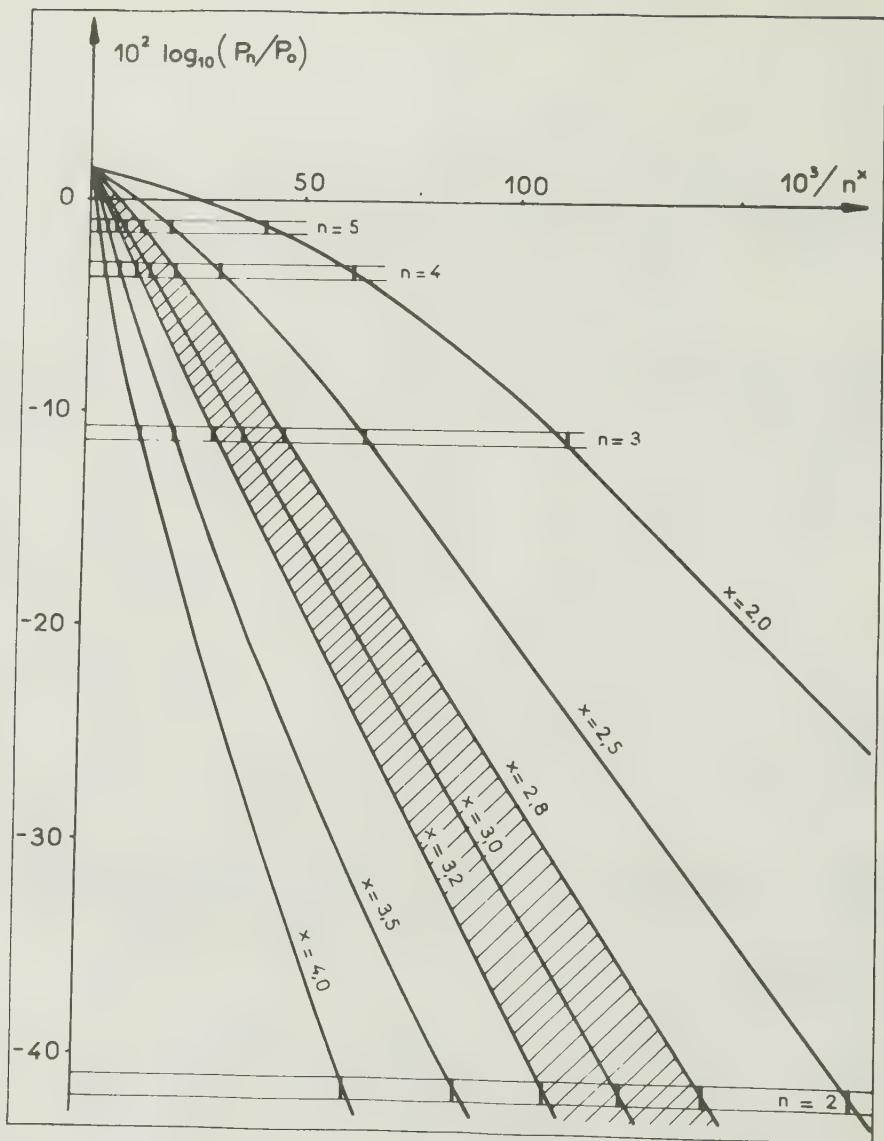


Figure 14 - Courbes $\log(p_n/p_0)$ vs $1/n^x$ pour différentes valeurs de x .
Cas du krypton à 77,3°K.

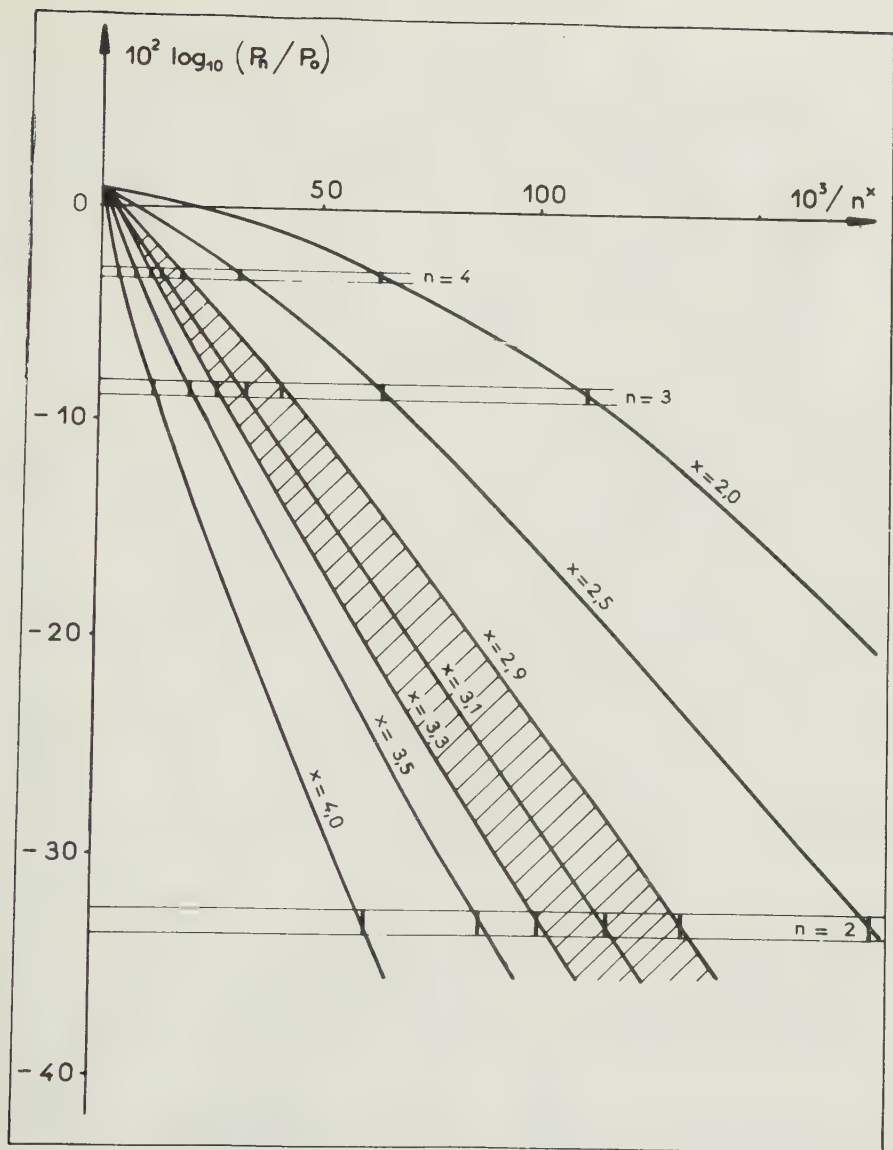


Figure 15 - Courbes $\log (p_n/p_0)$ vs $1/n^x$ pour différentes valeurs de x .
Cas du xénon à 109,0°K.

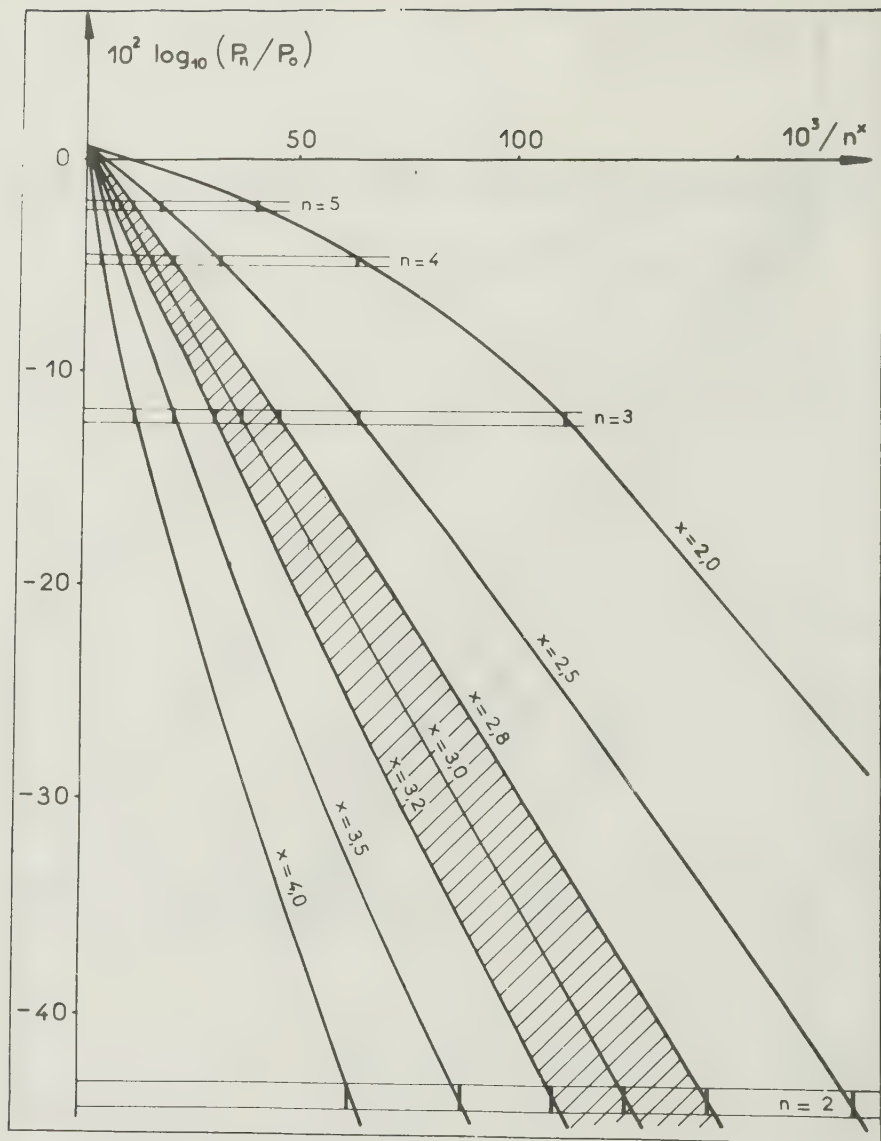


Figure 16 - Courbes $\log(p_n/p_0)$ vs $1/n^x$ pour différentes valeurs de x .
Cas du méthane à 77,3°K.

mativement par un même point (il correspond à une valeur infinie de n) dont l'ordonnée permet de déterminer $w(1 - g_n)/RT$. Les valeurs de x pour lesquelles ces courbes apparaissent linéaires se situent entre 2,8 et 3,2 dans le cas du krypton et du méthane et entre 2,9 et 3,3 dans le cas du xénon. La pente de la droite moyenne fournit la valeur de E_1/RT .

Les valeurs moyennes trouvées pour x , E_1/RT et $w(1 - g_n)/RT$ sont portées dans le tableau III.

TABLEAU III

Adsorbat	T°K	x	E_1/RT	$w(1 - g_n)/RT$
Kr	77,3	3,0	7,9	0,03
Xe	109,0	3,1	6,8	0,02
CH ₄	77,3	3,0	8,1	0,015

Conséquences :

1° - Etant donné que w est de l'ordre de grandeur d'une kilocalorie par mole, les valeurs obtenues pour $w(1 - g_n)/RT$ impliquent que g_n est supérieur à 0,99 dans les trois cas envisagés, de sorte que l'on peut considérer g_n constant dans toutes les couches ($g_n = g$).

2° - Les valeurs obtenues pour x , montrent que la décroissance de E_n quand n augmente, est très rapide. Une telle décroissance (quelle qu'en soit d'ailleurs la loi exacte) entraîne que, même si le terme $w(1 - g_n)/RT$ était nul, le nombre des marches susceptibles d'être mises en évidence avec netteté serait faible.

3° - Le fait que la quantité $w(1 - g)/RT$ ne soit pas nulle implique que le nombre maximal N de marches est limité.

P_n ne peut en effet être supérieur à p_0 , ce qui entraîne la condition :

$$w(1 - g)/RT - E_1/n^*RT \leq 0$$

N est donc égal à l'entier immédiatement inférieur à :

$$\sqrt[n^*]{E_1/[w(1 - g)]}$$

On trouve à partir des valeurs du tableau III : $N = 6$ pour le krypton et le xénon et $N = 8$ pour le méthane.

4° - Si les isothermes I_{exf} (Kr ; 77; 3), I_{exf} (Xe ; 109, 0) et I_{exf} (CH₄ ; 77, 3) traduisaient chacune la croissance d'un cristal selon le modèle de CHAMPION et HALSEY, leur première marche ne comporterait qu'une seule partie verticale. D'après l'équation (3) et les données du tableau III, cette dernière se trouverait à une pression relative d'environ :

$$\begin{aligned} 0,3 \cdot 10^{-3} & \text{ pour le krypton } (p = 0,6 \cdot 10^{-3} \text{ torr}), \\ 1,1 \cdot 10^{-3} & \text{ pour le xénon } (p = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ torr}), \\ 0,3 \cdot 10^{-3} & \text{ pour le méthane } (p = 3 \cdot 10^{-3} \text{ torr}). \end{aligned}$$

Les figures 8, 9 et 10 montrent qu'en fait la première marche des isothermes considérées a une forme plus complexe que celle qui correspondrait au modèle de CHAMPION et HALSEY, mais comme on peut le constater, dans chaque cas, sa plus grande partie se situe à des pressions qui sont voisines de la pression calculée.

Ces résultats justifient bien les hypothèses $E_n = E_1/n^3$ et $g_n = g$. Ils confirment d'autre part que les parties verticales des 2ème, 3ème, ... marches correspondent comme on le pense habituellement, à des transformations subies respectivement par les 2ème, 3ème, ... couches, tandis que la partie de la première marche située aux faibles pressions relatives (partie confondue sur les figures 1, 3 et 4, avec l'axe des ordonnées), intéresse la formation de la première couche.

Remarque. -

LARHER (32) a montré récemment par un raisonnement de thermodynamique classique que l'équation de SINGLETON et HALSEY était incomplète et qu'il fallait ajouter dans son second membre un terme entropique. Dans ces conditions, l'ordonnée à l'origine des courbes des figures 14, 15 et 16 serait égale non pas à $w(1 - g_n)/RT$, mais à la somme de ce terme et d'un terme supplémentaire.

2. Complètement de la première couche.

Il est couramment admis que la fin de la formation de la première couche correspond au début de la partie rectiligne du palier de la première marche ; c'est une des raisons pour lesquelles nous l'avons nous-mêmes précédemment située au point B_1 . S'il en était ainsi, compte tenu de l'homogénéité des surfaces utilisées, ce point devrait correspondre à un minimum de la chaleur isostérique.

Or s'il est vrai, comme nous le verrons (figures 21 et 22) que la chaleur décroît déjà avant le point B_1 , elle conserve encore en ce point une valeur élevée, nettement supérieure à la chaleur de sublimation. Elle n'atteint sa valeur minimale qu'au pied de la deuxième marche. C'est en effet ce que montrent, tout au moins en ce qui concerne le krypton et le xénon, des déterminations récentes effectuées au laboratoire (33). Ce n'est donc qu'au voisinage du point C_1 que la première couche serait complète.

Certes, on peut supposer comme le font DE BOER et Coll. (34) qu'il s'adsorbe avant le point C_1 une certaine quantité de molécules dans la deuxième couche. Cette quantité doit être d'autant plus importante (comparativement à la quantité adsorbée en première couche) que la température est plus élevée. En ce qui concerne le krypton et le méthane vers 77°K et le xénon vers 109°K, nous pensons qu'elle ne représente que quelques pour-cent au plus de la capacité de la première couche.

Quoi qu'il en soit, la valeur élevée de la chaleur au point B_1 indique qu'en ce point des isothermes, la quantité adsorbée dans les couches supérieures à la première est négligeable.

3. Confrontation des quantités adsorbées au point B₁ avec les données cristallographiques.

a) Comparaison des rapports $V_{B_1}(X, T)/V_{B_1}(\text{Kr} ; 77,3)$ ou $\Gamma_{B_1}(X, T)/\Gamma_{B_1}(\text{Kr} ; 77,3)$ et $\Gamma_o(X, T)/\Gamma_o(\text{Kr} ; 77,3)$ (*).

Nous avons déterminé pour différents échantillons de graphite (trois de graphite exfolié et un de Sterling) les quantités adsorbées :

de néon au point B₁ de l'isotherme de 20,4°K soit $V_{B_1}(\text{Ne} ; 20,4)$;
 d'argon au point B₁ de l'isotherme de 77,3°K soit $V_{B_1}(\text{A} ; 77,3)$;
 de krypton au point B₁ de l'isotherme de 77,3°K soit $V_{B_1}(\text{Kr} ; 77,3)$;
 de xénon au point B₁ de l'isotherme de 109,0°K soit $V_{B_1}(\text{Xe} ; 109,0)$;
 de méthane au point B₁ de l'isotherme de 77,3°K soit $V_{B_1}(\text{CH}_4 ; 77,3)$.

On trouvera dans le tableau IV ces quantités exprimées en centimètres cubes T.P.N. par gramme d'adsorbant, rapportées à la quantité $V_{B_1}(\text{Kr} ; 77,3)$.

(*) La quantité $V_{B_1}(X, T)$ étant reliée à la concentration moléculaire $\Gamma_{B_1}(X, T)$ par une relation de la forme :

$$V_{B_1}(X, T) = K.A. \Gamma_M(X, T)$$

où K est une constante indépendante du couple adsorbant-adsorbat (voir l'expression de $V_M(X, T)$ page 19), l'égalité des rapports :

$$\frac{V_{B_1}(X, T)}{V_{B_1}(\text{Kr} ; 77,3)} \quad \text{et} \quad \frac{\Gamma_{B_1}(X, T)}{\Gamma_{B_1}(\text{Kr} ; 77,3)}$$

implique l'invariance de l'aire A de la surface. Cette condition est réalisée dans tout le domaine de température où nous avons travaillé. En effet, selon les résultats de BASKIN et MEYER (35), entre 4 et 297°K, la variation de l'aire d'une surface graphitique de structure hexagonale est inférieure à 2 millièmes.

T A B L E A U I V

Adsor- bat	T °K	$\frac{V_{B_1}(X, T)}{V_{B_1}(Kr ; 77, 3)}$				ou		$\frac{\Gamma_{B_1}(X, T)}{\Gamma_{B_1}(Kr ; 77, 3)}$		$\frac{\Gamma_o(X, T)}{\Gamma_o(Kr ; 77, 3)}$
		Graphite exfolié n° 2	Graphite exfolié n° 3	Graphite exfolié n° 4	Sterling MTG (3000 °C)	Valeur moyenne				
Ne	20, 4	$\frac{20, 4}{15, 2} = 1, 58$	-	-	-	1, 58		-		1, 62
A	77, 3	$\frac{16, 7}{15, 2} = 1, 10$	$\frac{18, 3}{16, 6} = 1, 10$	-	$\frac{2, 07}{1, 87} = 1, 11$	$1, 10 \pm 0, 01$		-		1, 11
Kr	77, 3	$\frac{15, 2}{15, 2} = 1$	$\frac{16, 6}{16, 6} = 1$	$\frac{22, 0}{22, 0} = 1$	$\frac{1, 87}{1, 87} = 1$	1		-		1
Xe	109, 0	$\frac{12, 9}{15, 2} = 0, 85$	$\frac{13, 9}{16, 6} = 0, 845$	$\frac{18, 4}{22, 0} = 0, 835$	$\frac{1, 60}{1, 87} = 0, 85$	$0, 845 \pm 0, 01$		-		0, 84
CH ₄	77, 3	$\frac{14, 25}{15, 2} = 0, 94$	$\frac{15, 4}{16, 6} = 0, 93$	$\frac{20, 8}{22, 0} = 0, 945$	$\frac{1, 78}{1, 87} = 0, 95$	$0, 94 \pm 0, 01$		-		0, 95

Chaque rapport $V_{B_1}(X, T)/V_{B_1}(Kr ; 77, 3)$ ou, ce qui revient au même, $\overline{\Gamma}_{B_1}(X, T)/\overline{\Gamma}_{B_1}(Kr ; 77, 3)$ est comparé au rapport correspondant $\overline{\Gamma}_O(X, T)/\overline{\Gamma}_O(Kr ; 77, 3)$ dont les valeurs ont été calculées à partir des paramètres a_0 indiqués dans le tableau VI , page 76.

On rappelle que $\overline{\Gamma}_{B_1}(X, T)$ représente pour le gaz X et la température T, la concentration moléculaire du film au point B_1 de l'isotherme, tandis que $\overline{\Gamma}_O(X, T)$ désigne la concentration moléculaire d'un plan (1, 1, 1) du cristal normal.

Comme on peut le constater, pour chacun des gaz ayant fait l'objet de déterminations sur plusieurs échantillons - c'est le cas de tous les gaz étudiés, à l'exception du néon - les différentes valeurs obtenues pour le rapport :

$$\overline{\Gamma}_{B_1}(X, T)/\overline{\Gamma}_{B_1}(Kr ; 77, 3)$$

se situent dans une fourchette de 2,5 % au plus par rapport à la valeur moyenne calculée sur les divers échantillons. En outre, cette dernière est égale à environ 1 % près, à la valeur du rapport :

$$\overline{\Gamma}_O(X, T)/\overline{\Gamma}_O(Kr ; 77, 3).$$

Dans le cas du néon, l'unique valeur obtenue pour le rapport $V_{B_1}(Ne ; 20, 4)/V_{B_1}(Kr ; 77, 3)$ diffère de moins de 3 % de celle du rapport $\overline{\Gamma}_O(Ne ; 20, 4)/\overline{\Gamma}_O(Kr ; 77, 3)$.

On est ainsi amené à la conclusion que, la quantité $\overline{\Gamma}_{B_1}(X, T)$ est égale à la quantité $\overline{\Gamma}_O(X, T)$ à un facteur de proportionnalité près m, qui est le même pour tous les couples (X, T) considérés :

$$\overline{\Gamma}_{B_1}(X, T) = m \overline{\Gamma}_O(X, T)$$

Autrement dit, pour tous ces couples, le rapport :

$$\overline{\Gamma}_{B_1}(X, T)/\overline{\Gamma}_O(X, T) \text{ serait le même.}$$

Remarque. -

"L'invariance" des rapports $\overline{\Gamma}_{B_1}(X, T)/\overline{\Gamma}_O(X, T)$ entraîne la

conséquence suivante. Dans la représentation que nous avons adoptée, tous les points qui ont la même ordonnée dans les isothermes $I_{\text{exf}}(X, T)$ ou $I_{\text{St}}(X, T)$ correspondent à une concentration moléculaire de la phase adsorbée égale à $\Gamma_0(X, T)$ à un facteur de proportionnalité près qui est le même dans tous les cas.

b) Variation en fonction de la température de la quantité adsorbée au point B_1 .

La conclusion précédente donne à penser que le rapport Γ_{B_1}/Γ_0 est sensiblement indépendant de la température. En d'autres termes, si dans un intervalle de température (T, T') la concentration moléculaire d'un plan (1, 1, 1) du cristal normal passe de Γ_0 à $y\Gamma_0$ la concentration moléculaire de la première couche au point B_1 doit passer de Γ_{B_1} à $y\Gamma_{B_1}$.

Pour un même gaz, nous avons déterminé la quantité adsorbée au point B_1 d'isothermes différentes, uniquement dans le cas du krypton et du xénon et sur du graphite exfolié.

Il s'agit pour le krypton, des quantités :

$$V_{B_1}(\text{Kr} ; 77,3) \text{ et } V_{B_1}(\text{Kr} ; 90,1) ;$$

et pour le xénon de :

$$V_{B_1}(\text{Xe} ; 90,1), V_{B_1}(\text{Xe} ; 101,0) \text{ et } V_{B_1}(\text{Xe} ; 109,0).$$

La quantité $V_{B_1}(\text{Kr} ; 90,1)$ a été trouvée systématiquement inférieure à $V_{B_1}(\text{Kr} ; 77,3)$ de 1 à 2 %, tandis qu'il n'a pu être mis en évidence aucune différence appréciable entre les trois quantités relatives au xénon.

Ces résultats sont bien compatibles avec une variation de Γ_{B_1} analogue à celle de Γ_0 . En effet, comme on peut le déduire des données de (36), Γ_0 décroît d'environ 1 pour-cent dans le domaine de températures considéré.

c) Signification du point B_1 .

Nous verrons qu'aux températures auxquelles nous avons affaire, la première couche se solidifie bien avant le point B_1 . Dans tous les cas, sa structure est alors certainement hexagonale, étant donné la structure elle-même hexagonale de la surface, et le système (cubique à faces centrées) dans lequel cristallisent tous les gaz considérés.

Nous pensons que le point B_1 marque le moment où les forces de répulsion entre les molécules adsorbées deviennent prépondérantes vis-à-vis des forces d'attraction. En ce point, la concentration moléculaire de la couche serait peu différente de celle d'un plan (1, 1, 1) du cristal normal. Autrement dit, le facteur m de la relation :

$$\Gamma_{B_1}(X, T) = m \Gamma_o(X, T)$$

serait peu différent de l'unité.

Nous tenterons de préciser la valeur exacte de m dans la seconde partie de ce chapitre.

2ème PARTIE : FORMATION DE LA PREMIERE COUCHE.

1. Evolution en fonction de la température, de la première marche des isothermes d'adsorption de krypton, xénon et méthane sur graphite exfolié. Changements de phase accompagnant la formation de la première couche.

Nous avons vu (chapitre 2) que les premières marches des isothermes de krypton à 77,3 et 90,1°K (figure 8), de xénon à 105,0 et 109,0°K (figure 9), de méthane à 77,3°K (figure 10) et de néon à 20,4°K (figure 6) comportaient deux sous-marches $OA_1D_1A'_1$ et $A'_1D'_1B_1C_1$. Les figures 17, 18, 19 et 20 montrent leur évolution dans le cas :

- du krypton entre 77 et 109°K (figures 17 et 18) ;
- du xénon entre 101 et 118°K (figure 19) ;
- du méthane entre 77 et 84°K (figure 20).

Les lignes pointillées représentent les lieux des points particuliers suivants : points anguleux, points d'inflexion, extrémités des parties verticales. Il va de soi que leur tracé est assez approximatif, sauf en ce qui concerne le point A'_1 , étant donné qu'il s'agit toujours d'un point très anguleux et de ce fait nettement défini.

a) Cas du krypton et du xénon.

Les réseaux d'isothermes des figures 17 et 19 révèlent, pour le krypton et le xénon, une évolution semblable de la première marche :

Aux températures suffisamment basses, l'isotherme ne comporte qu'une seule partie verticale. Ce n'est qu'à partir d'une tem-

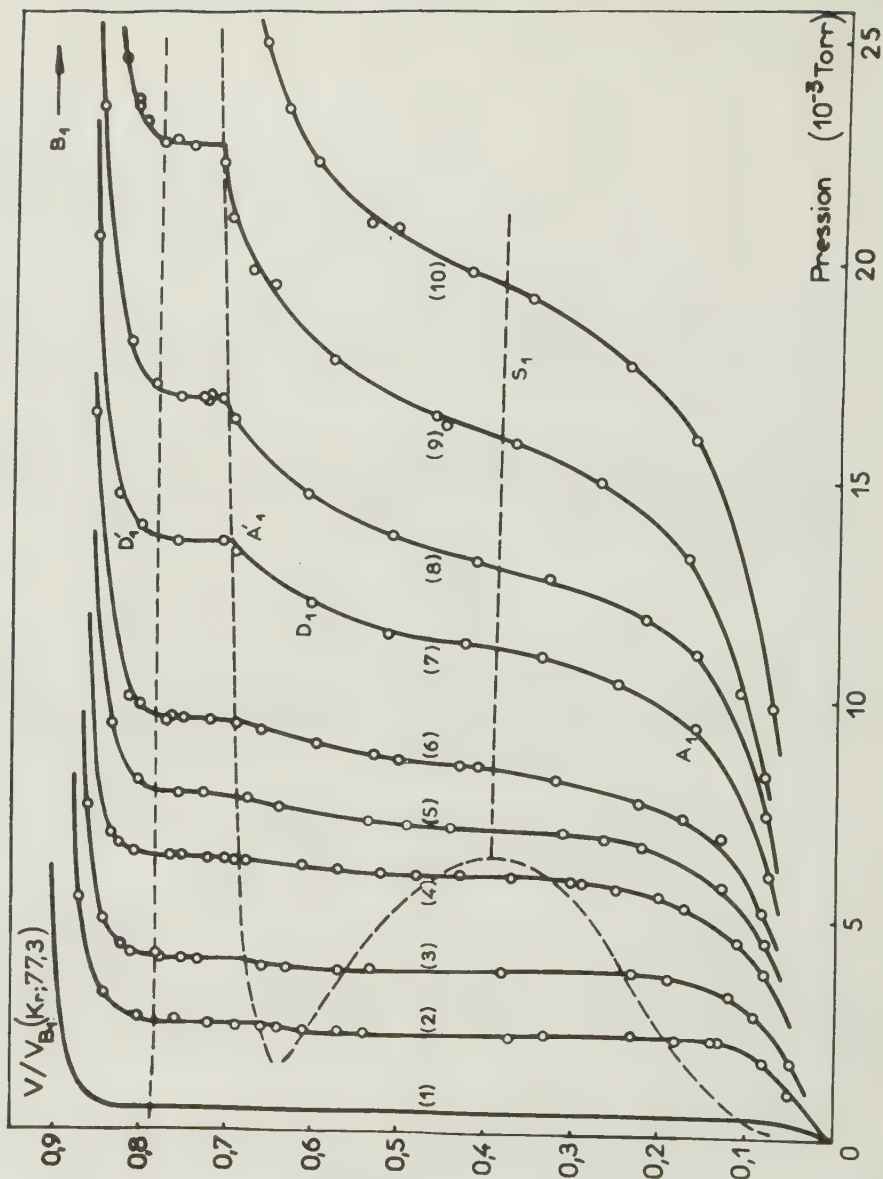


Figure 17 - Isothermes d'adsorption de krypton sur graphite exfolié.
Formation de la première couche.

- (1) 77,3°K ; (2) 82,5°K ; (3) 84,1°K ; (4) 85,8°K ;
 (5) 86,5°K ; (6) 87,1°K ; (7) 88,2°K ; (8) 89,0°K ;
 (9) 90,1°K ; (10) 90,9°K.

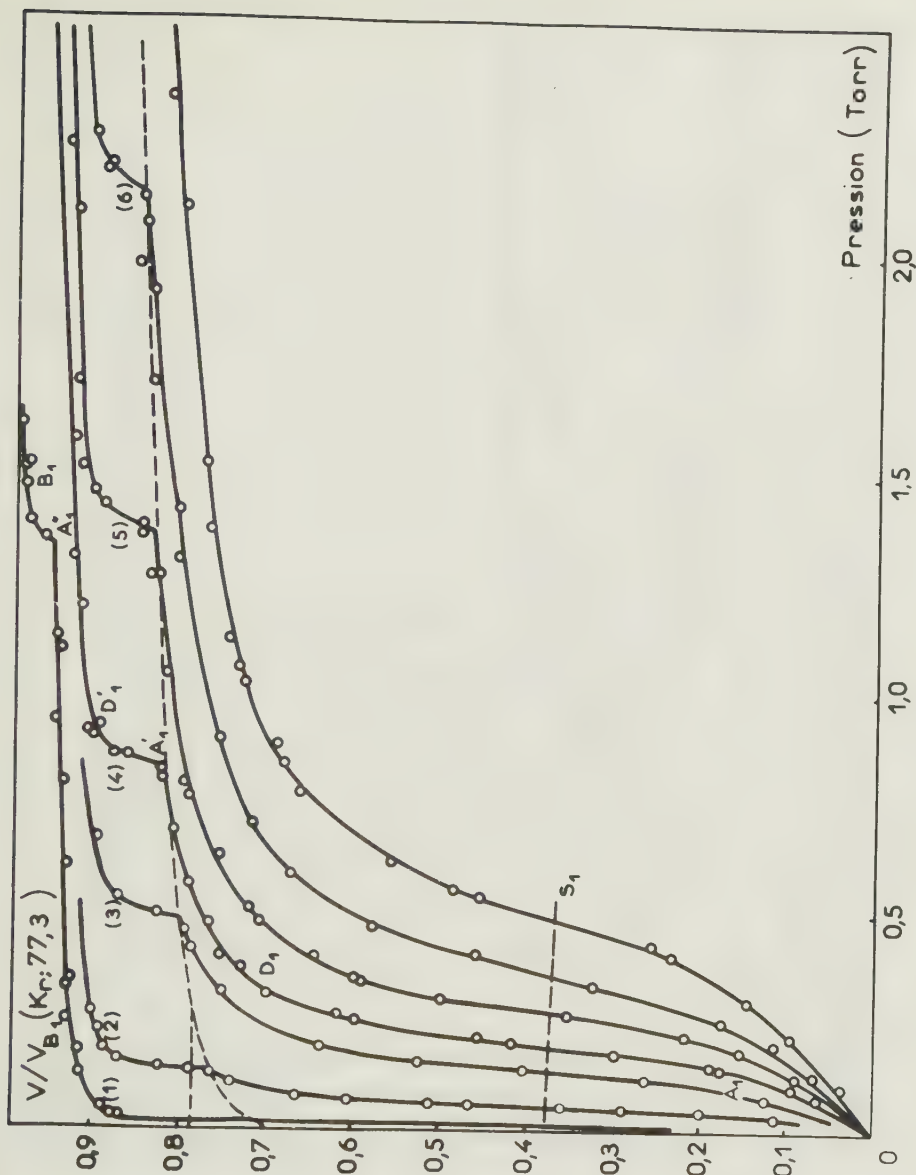


Figure 18 - Isothermes d'adsorption de krypton sur graphite exfolié.
Formation de la première couche.

(1) 90,1°K ; (2) 95,2°K ; (3) 99,9°K ; (4) 103,2°K ;
(5) 105,3°K ; (6) 107,2°K ; (7) 109,0°K.

Les courbes (2) et (3) ont été déterminées au Laboratoire par J. REGNIER sur un appareil semblable au nôtre.

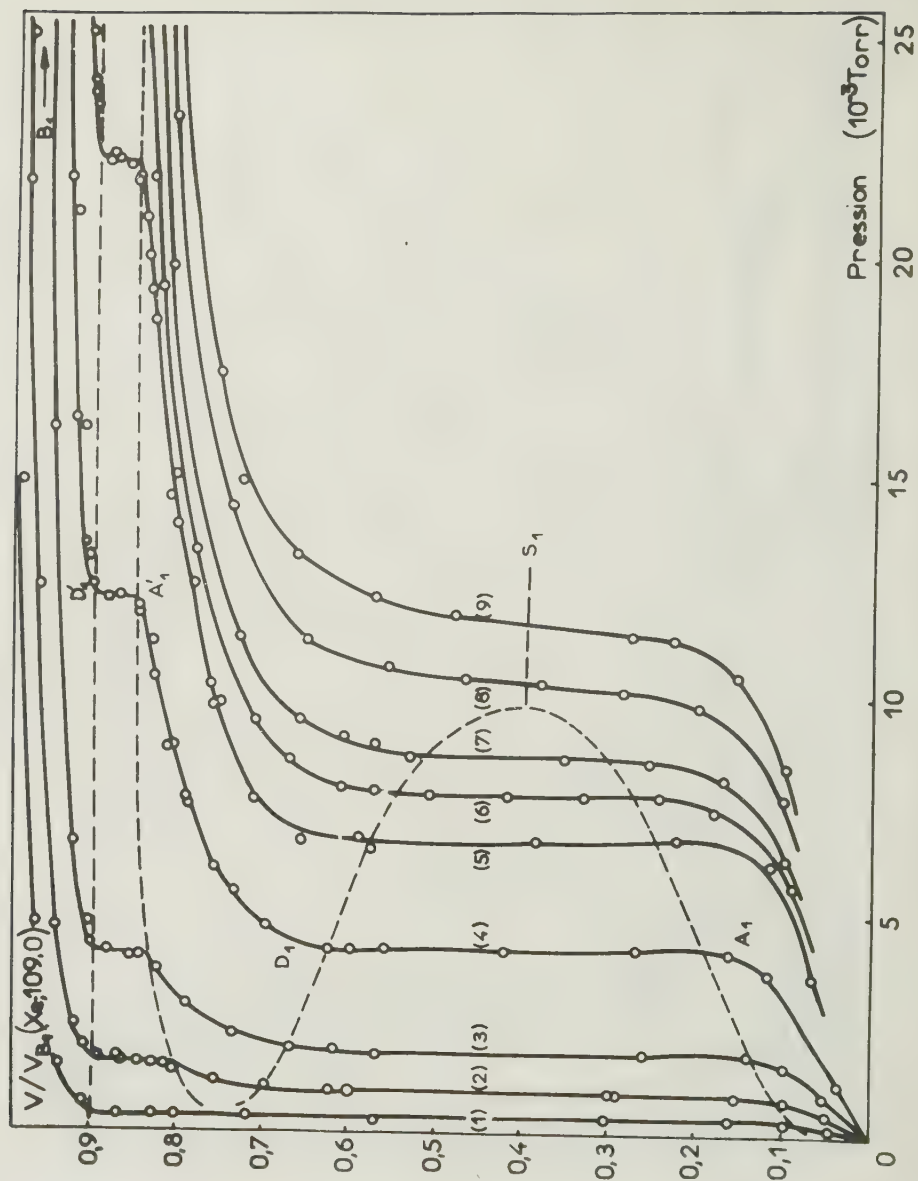


Figure 19 - Isothermes d'adsorption de xénon sur graphite exfolié.
Formation de la première couche.

- (1) 101,0°K ; (2) 105,8°K ; (3) 109,0°K ; (4) 112,8°K ;
(5) 115,0°K ; (6) 116,0°K ; (7) 116,6°K ; (8) 117,5°K ;
(9) 118,0°K.

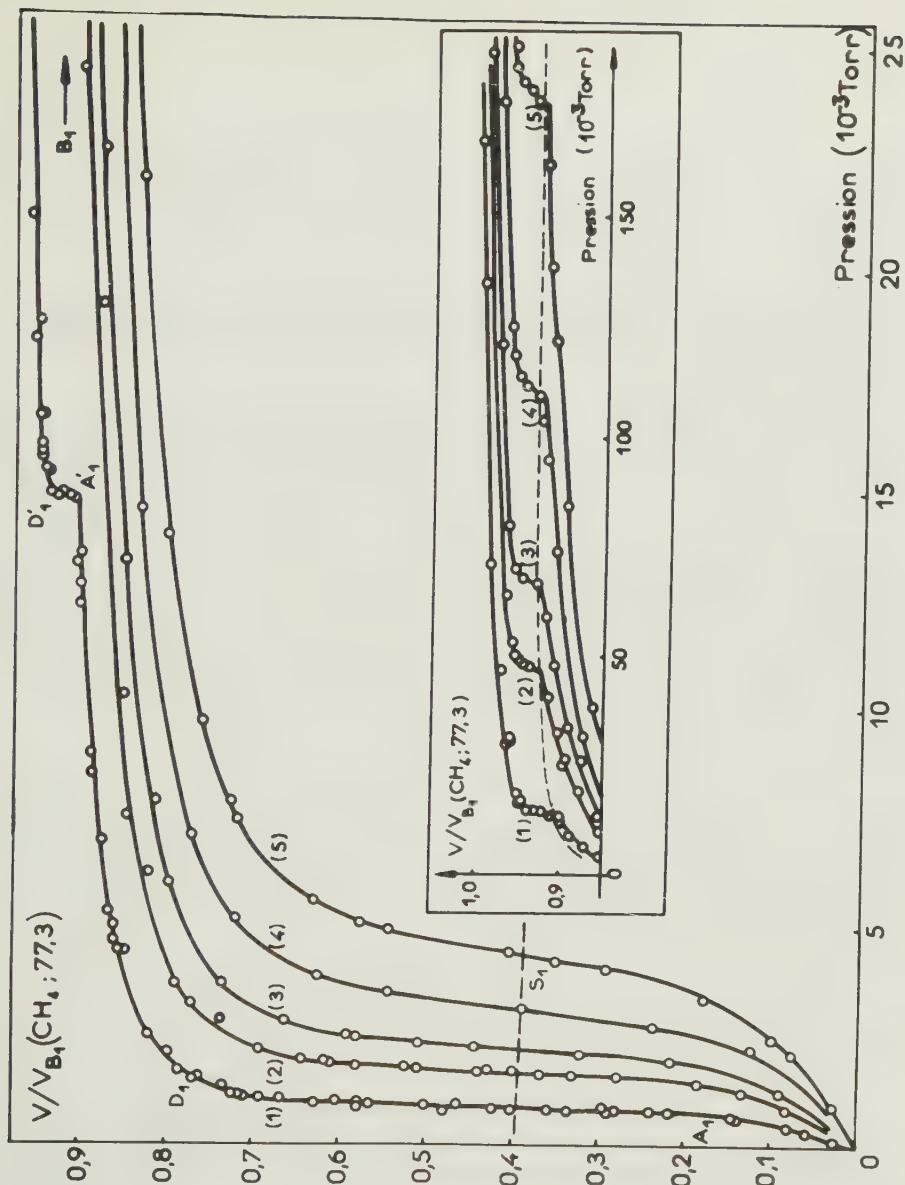


Figure 20 - Isothermes d'adsorption de méthane sur graphite exfolié.
Formation de la première couche.

(1) 77,3°K ; (2) 80,0°K ; (3) 80,9°K ;
(4) 82,3°K ; (5) 83,6°K ; (6) 90,1°K.

pérature que nous désignons par $T_{t1}(2D)$ (*) qu'apparaissent deux parties verticales distinctes et que la marche se dédouble en deux sous-marches.

Dans le cas du krypton, la température $T_{t1}(2D)$ est sans doute peu inférieure à $77^{\circ}K$; dans celui du xénon, elle apparaît voisine de $100^{\circ}K$.

La partie verticale de la première sous-marche s'amenuise rapidement ; elle disparaît à une température critique $T_{c1}(2D)$ qui se situe au voisinage de $86^{\circ}K$ pour le krypton et de $117^{\circ}K$ pour le xénon.

Quant à la partie verticale de la deuxième sous-marche, contrairement à la précédente, elle n'est jamais très étendue et disparaît de façon dissymétrique, par sa partie inférieure. En ce qui concerne le krypton, la figure 18 montre qu'elle a disparu avant $99^{\circ}K$, bien que l'accroissement de la quantité adsorbée en fonction de la pression, demeure encore très important jusqu'à une valeur de V/V_{B1} (Kr ; 77, 3) d'environ 0,9, quelle que soit la température.

b) Cas du méthane.

La figure 20 laisse supposer que l'évolution de la première marche des isothermes de méthane est analogue à celle des isothermes de krypton et de xénon. Comme pour ces deux gaz, il existerait un intervalle de température $[T_{t1}(2D) - T_{c1}(2D)]$ dans lequel l'isotherme comporte deux parties verticales.

Nous pensons que la température $T_{c1}(2D)$ est voisine de $75^{\circ}K$ et que la température $T_{t1}(2D)$ est inférieure à $65^{\circ}K$.

On trouvera, dans le tableau V, les valeurs des températures $T_{t1}(2D)$ et $T_{c1}(2D)$ estimées à partir des isothermes obtenues. La température $T_{c1}(2D)$ indiquée pour l'argon est celle que laisse prévoir les déterminations de PRENZLOW et HALSEY (37). Sont indiquées également, la température critique $T_c(3D)$ et celle du point triple $T_t(3D)$ relatives à la phase tridimensionnelle de chacun des gaz étudiés.

(*) L'abréviation 2D réfère à une phase bidimensionnelle.

TABLEAU V

Adsorbat	$T_{t1}(2D)$ (°K)	$T_{c1}(2D)$ (°K)	$T_t(3D)$ (°K)	$T_c(3D)$ (°K)
Néon	< 20	< 20	27	44,5
Argon	< 63	68	83	150,8
Krypton	75	86	115	209,4
Xénon	100	117	160	289,8
Méthane	< 65	75	88	190,7

c) Conclusion.

Pour les raisons exposées page 51 (complètement de la première couche), la première marche des isothermes obtenues sur du graphite exfolié doit être considérée comme significative de la formation de la première couche.

En conséquence, les réseaux d'isothermes que nous venons de décrire montrent qu'il existe un domaine de températures $[T_{t1}(2D) - T_{c1}(2D)]$ dans lequel la première couche subit successivement deux changements de phase du premier ordre, puisque les isothermes comportent alors deux parties verticales, correspondant chacune à une adsorption à pression constante. La température $T_{c1}(2D)$ au-delà de laquelle ne se produit plus le premier changement de phase est une température critique au sens habituel du terme, tandis que $T_{t1}(2D)$ définit un véritable point triple, puisque trois phases pourraient coexister à cette température.

L'isotherme de néon de la figure 6 et des résultats récents concernant l'argon dont nous avons déjà fait mention (cf page 31), autorisent à penser qu'il en est de même pour ces deux gaz.

Il s'agit donc de phénomènes ayant un certain caractère de généralité.

d) Voisinage immédiat du point B₁ - Cas particulier du krypton.

Récemment, nous avons mis en évidence dans la région de l'isotherme de krypton à 90°K qui précède immédiatement le point B₁, une partie abrupte A''₁B₁ de faible étendue, mais néanmoins facilement décelable et reproductible, car elle correspond à un accroissement très net de la quantité adsorbée. En effet, dans l'intervalle de pression compris entre 1,3 et 1,4 torr où se situe A''₁B₁ (figure 18, courbe 1), il s'adsorbe une quantité environ trois fois plus importante que dans le palier précédant A''₁B₁, lequel s'étend de 0,3 à 1,3 torr.

La première marche de l'isotherme comporte donc en réalité trois sous-marches : OA₁D₁A'₁ , A'₁D'₁A''₁ et A''₁B₁C₁.

Par la suite, nous devons constater l'existence d'une troisième sous-marche également dans l'isotherme de 77,3°K. Mais dans ce cas, elle est beaucoup moins marquée, le palier D'₁A''₁ qui la précède ayant une pente nettement plus élevée que dans l'isotherme de 90,1°K. Ceci explique d'ailleurs que sur la figure 1, l'accumulation de points expérimentaux provenant d'échantillons différents dissimule la forme exacte de la partie considérée de l'isotherme.

2. Variation de la chaleur isostérique au cours de la formation de la première couche.

Rapportée à une mole adsorbée, la chaleur isostérique q_{st} est liée à la pression et à la température par la relation :

$$\left[\frac{\partial(\log p)}{\partial (1/T)} \right]_V = - \frac{q_{st}}{R}$$

En portant en fonction de $1/T$ le logarithme népérien de la pression, on obtient dans chacun des domaines de températures où q_{st} est constante, une portion de droite dont la pente est égale à $- q_{st}/R$.

Les courbes des figures 21 et 22 traduisent la variation de q_{st} en fonction du rapport V/V_{B1} pour le krypton, le xénon et le méthane ; elles ont été déterminées à partir des réseaux d'isothermes des figures 12, 13, 14 et 15.

- La figure 21 donne l'évolution de la chaleur d'adsorption du krypton vers 84, 90 et 105°K.
- La figure 22 donne l'évolution de la chaleur d'adsorption du xénon vers 110°K et du méthane vers 77°K.

Au terme d'une croissance plus ou moins régulière, la chaleur atteint sa valeur maximale au point A'_1 . Elle demeure sensiblement constante jusqu'à une valeur de V/V_{B1} d'environ 0,8 pour le krypton, 0,9 pour le xénon et 0,95 pour le méthane. Elle décroît ensuite jusqu'au voisinage du point C_1 où, elle atteint sa valeur minimale, laquelle est inférieure à la chaleur de sublimation. Dans le cas du krypton, cette décroissance marque un ralentissement brutal entre les points A''_1 et B_1 .

Remarque. -

Le krypton et le méthane qui ont une chaleur de sublimation voisine (respectivement 2,65 et 2,4 kcal/mole), ont également une chaleur d'adsorption voisine aux faibles valeurs de V/V_{B1} (3,0 et 3,1 kcal/mole), au point d'inflexion S_1 (3,3 et 3,4 kcal/mole) et dans la partie $A'_1D'_1$ de la deuxième sous-marche (4,8 et 5,0 kcal/mole). Mais on remarquera que les chaleurs d'adsorption sont dans l'ordre inverse des chaleurs de sublimation. Il n'y a pas lieu de s'étonner de ce résultat, étant donné la configuration électronique différente des deux molécules.

3. Etats successifs du film en première couche.

a) Analogie avec le cas tridimensionnel.

On s'accorde à reconnaître que la surface des plans de base du graphite est énergétiquement très uniforme. Il convient de rappeler que CROWELL et YOUNG (38) ont montré de façon théorique en faisant appel à un modèle, que pour une telle surface, il n'existait certainement

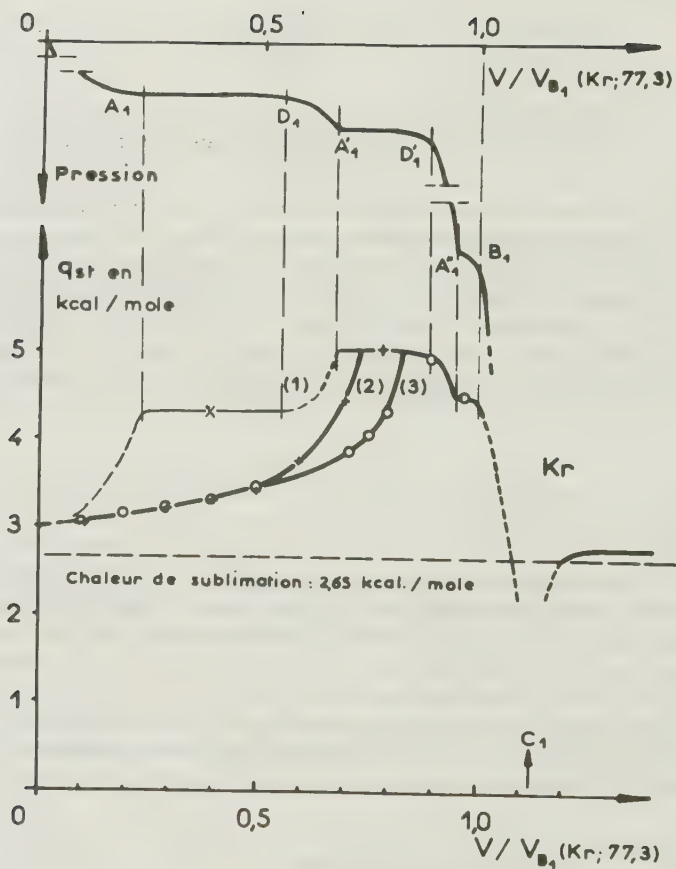


Figure 21 - Evolution de la chaleur isostérique au cours de la formation de la première couche d'adsorption de krypton aux températures voisines de 84°K (1), 90°K (2) et 105°K (3). L'isotherme schématisée correspond approximativement à la courbe de chaleur (1).

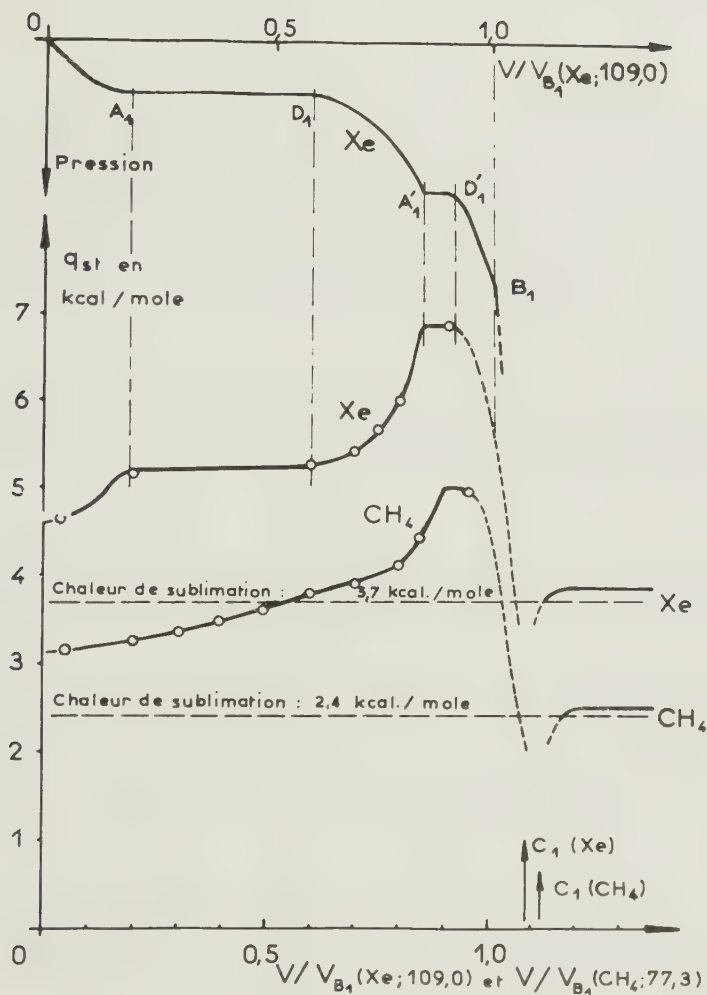


Figure 22 - Evolution de la chaleur isostérique au cours de la formation de la première couche d'adsorption de xénon vers 110 °K et de méthane vers 77 °K.

pas de barrière d'énergie potentielle s'opposant à la translation des molécules adsorbées, même dans le cas de molécules aussi petites que celles d'argon.

Aussi est-il couramment admis qu'aux températures auxquelles on travaille habituellement, la première couche d'adsorption en particulier d'argon ou de krypton, est mobile, du moins tant que sa concentration moléculaire n'est pas trop élevée. C'est ainsi que pour rendre compte de la première marche des isothermes expérimentales, on applique généralement l'équation de Van der Waals transposée au cas bidimensionnel. Plus récemment, McALPIN et PIEROTTI (39) ont proposé une équation établie en faisant appel à la théorie des liquides de EYRING, REE et HIRAI (40).

Dès lors nous sommes naturellement conduit à considérer que le domaine de la mobilité de la première couche correspond à la partie $OA_1D_1A'_1$ de la première marche et que le point A'_1 marque le début de la solidification du film.

Dans l'intervalle de températures $[T_{t1}(2D) - T_{c1}(2D)]$ la couche passerait par deux états mobiles, le premier gazeux, le second liquide, avant de se solidifier.

En dessous de la température $T_{t1}(2D)$, la couche passerait directement d'un état gazeux à un état solide. A la température $T_{t1}(2D)$ coexisteraient dans la partie verticale de l'isotherme, les trois phases gazeuse, liquide et solide.

Au-delà de la température $T_{c1}(2D)$, la couche passerait de nouveau directement d'un état gazeux mais dense cette fois (état gazeux hypercritique), à un état solide.

Selon les données du tableau V, le rapport de la température $T_{c1}(2D)$ à la température critique $T_c(3D)$ du cas tridimensionnel est égal à 0,4 environ pour le krypton, le xénon, le méthane et à 0,45 pour l'argon.

D'autre part, l'ordonnée du point d'inflexion S_1 varie peu avec la température, de plus elle est approximativement de 0,4 dans tous les cas.

Nous avons schématisé sur la figure 23, les domaines correspondant aux différents états du film dans la première couche.

b) Rôle des puits de potentiel.

Les puits de potentiel ont pour effet de diminuer la mobilité des molécules adsorbées et de favoriser par conséquent, la formation du solide dont ils imposent certainement la structure. Aussi considérons-nous le solide qui se forme au point A₁ comme localisé : autrement dit, il s'établirait une corrélation entre le réseau de la couche et celui du plan graphitique sous-jacent. La chaleur étant alors maximale, à l'issue de la solidification, le film se trouve à son niveau énergétique le plus bas. La décroissance de la chaleur jusqu'au point B₁ correspondrait à la délocalisation du film, elle traduirait ensuite essentiellement sa compression.

L'accident A₁B₁ implique un réarrangement de la couche ; il constitue la preuve du rôle effectif des puits de potentiel. On peut s'attendre à ce que des mesures fines révèlent dans certains cas, plusieurs réarrangements successifs de la couche avant son complètement.

4. Rapport entre la structure de la surface et celle du solide plan qui se forme au point A₁ - Cas du krypton, du xénon et du méthane.

Nous avons montré (chapitre III, 1^{ère} partie, 3) que $\Gamma_{B_1}(X, T)$ était égal à $\Gamma_0(X, T)$ à un facteur de proportionnalité près m , qui est le même quels que soient l'adsorbat X et la température T .

On peut donc écrire pour tout couple (X, T) :

$$\frac{\Gamma_{B_1}}{\Gamma_0} = m = \frac{\sigma_0}{\sigma_{B_1}} = \frac{d_0^2}{d_{B_1}^2} \quad (1)$$

où : σ_0 est la section d'encombrement d'une molécule dans un plan (1, 1, 1) du cristal normal ;

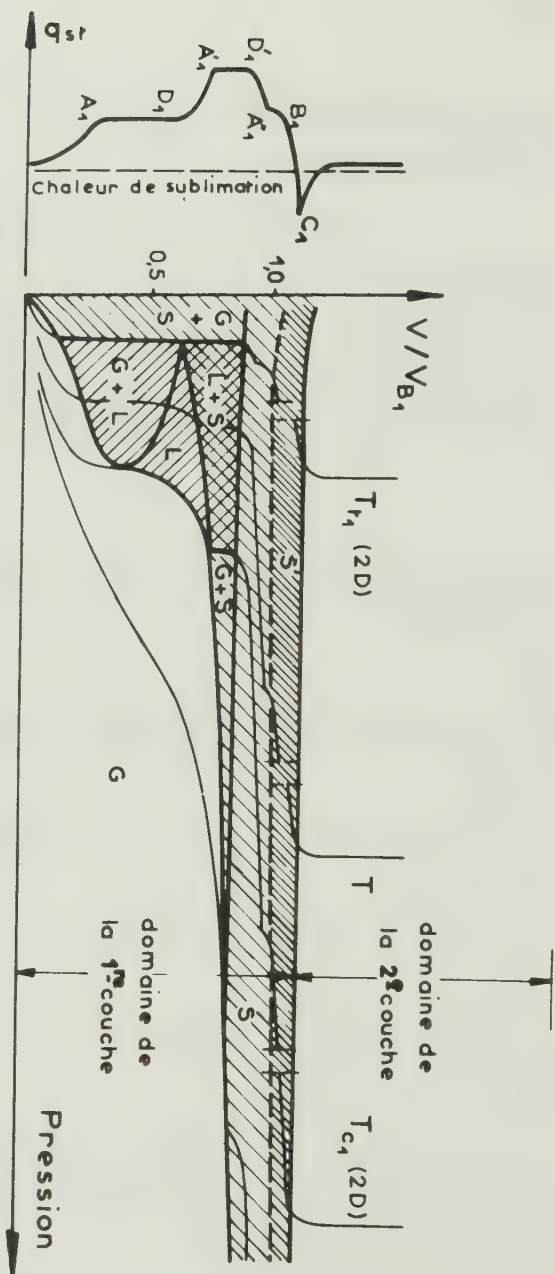


Figure 23 - Différents états du film en première couche.

G : état gazeux ; L : état liquide ; S : état solide ; S' : solide comprimé.

Le schéma correspond au cas particulier du krypton.

Est représentée à titre indicatif, la courbe q_{st} vs V/V_{B1} relative à l'isotherme (T) (cas le plus complexe où la couche passe successivement par les trois états).

σ_{B_1} , la section d'encombrement d'une molécule adsorbée au point B_1 ;

d_0 , la distance séparant deux molécules voisines d'un plan (1, 1, 1) du cristal normal ;

d_{B_1} , la distance séparant deux molécules voisines adsorbées au point B_1 .

On peut écrire d'autre part :

$$\frac{V}{V_{B_1}} = \frac{\Gamma}{\Gamma_{B_1}} = \frac{1}{m} \times \frac{\Gamma}{\Gamma_0} = \frac{1}{m} \times \frac{d_0^2}{d^2}$$

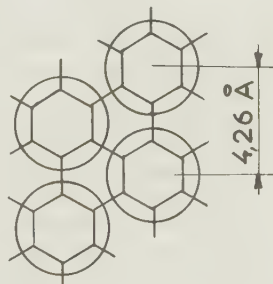
d , représentant la distance séparant deux molécules adsorbées voisines pour une valeur donnée du rapport V/V_{B_1} , si pour cette valeur, la couche constitue une phase homogène, ce qui est le cas en dehors des parties verticales des isothermes.

On en déduit :

$$m = \frac{d_0^2}{d^2} \times \frac{V_{B_1}}{V} \quad (2)$$

La détermination de m nécessiterait simplement la connaissance de d pour une valeur particulière du rapport V/V_{B_1} dans le cas d'un seul adsorbat.

Nous faisons l'hypothèse que la couche de krypton se localise lorsqu'elle se solidifie, conformément au schéma ci-contre ; au sommet de la partie verticale de la deuxième sous-marche dont l'ordonnée est sensiblement constante et voisine de 0,78 (voir figure 17), toutes les molécules adsorbées seraient situées sur des puits de potentiel (centre d'hexagone), deux molécules voisines se trouvant alors distantes de 4,26 Å. Une telle localisation ne se produirait que dans



un domaine de températures donné ; elle n'aurait plus lieu au-delà de 99°K environ, étant donné que l'ordonnée du point A'₁ est alors supérieure à 0,78 (cf figure 18).

Si l'on se place par exemple à 77,3°K, d₀ est égal à 4,06 Å, de sorte que l'on a :

$$m = \frac{(4,06)^2}{(4,26)^2} \times \frac{1}{0,78} = 1,17$$

Sur la figure 24, nous avons représenté pour chacun des adsorbats étudiés et le domaine de températures correspondant, la courbe d vs V/V_{B1} :

$$d = d_0 \sqrt{\frac{1}{1,17} \times \frac{V_{B1}}{V}} \quad (\text{cf relation (2) pour } m = 1,17)$$

Nous avons également tracé des droites parallèles à l'axe des abscisses dont les ordonnées correspondent aux différentes distances séparant deux centres d'hexagones d'un plan de base de graphite.

On constate que la droite d'ordonnée 4,26 Å coupe les courbes relatives au krypton, méthane et xénon, pour des valeurs de V/V_{B1} égales respectivement à :

$$0,78, \quad 0,82 \quad \text{et} \quad 0,91.$$

On retrouve évidemment la valeur de 0,78 qui correspond à l'hypothèse de localisation adoptée pour le krypton.

En ce qui concerne le xénon, la valeur :

$$V/V_{B1} = 0,91$$

correspond approximativement au sommet de la partie verticale de la deuxième sous-marche des isothermes de la figure 23. Par conséquent, dans tout le domaine de températures exploré, la première couche est susceptible, en se solidifiant, de se localiser de la même manière que celle de krypton.

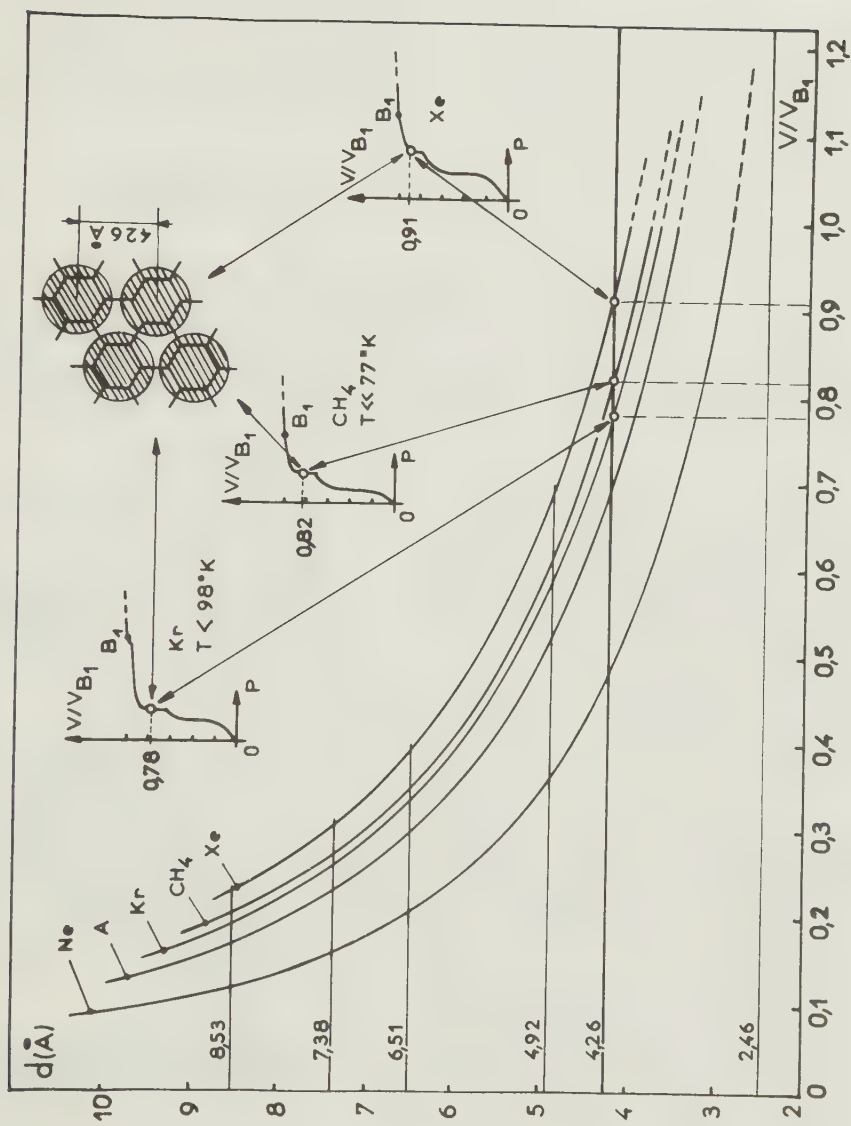


Figure 24 - Courbes d vs V/V_{B1} .

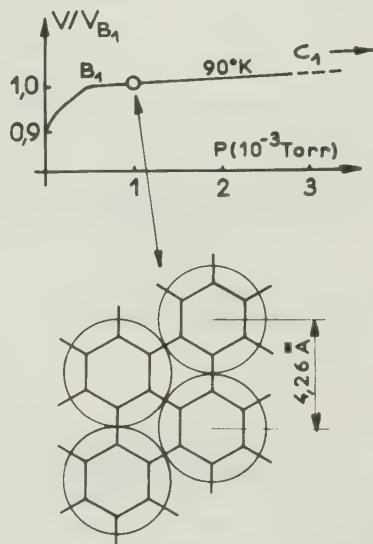
La même localisation serait également possible avec le méthane, mais à des températures inférieures à 77°K. En effet, il ressort de la figure 20 qu'au-delà de cette température, l'ordonnée du point A'₁ est supérieure à 0,82 et que la solidification se produit alors pour des valeurs de V/V_{B_1} supérieures à celle qui correspond à une distance d de 4,26 Å.

Comparaison avec les résultats de MORRISON et LANDER (41).

MORRISON et LANDER ont analysé, par diffraction d'électrons lents, la structure de la première couche de xénon adsorbée sur une surface graphitique uniforme, à la température de l'oxygène liquide et sous une pression de 10^{-3} torr. D'après nos propres déterminations, cela devrait correspondre à une région de l'isotherme de 90°K située au début du palier B₁C₁.

Ces auteurs parviennent à la conclusion que la couche est localisée selon le schéma ci-contre. Or, selon nos propres conclusions, il devrait en être ainsi non pas au voisinage du point B₁, mais dans la partie verticale de l'isotherme (à cette température, la première marche ne comporte qu'une seule partie verticale).

En fait, ces deux résultats ne sont pas aussi contradictoires qu'il ne semble, car, compte tenu des difficultés expérimentales de la technique de la diffraction d'électrons lents, il est permis d'émettre des doutes, quant à la température réelle de la surface de l'échantillon dans l'expérience de MORRISON et LANDER. Il est très probable que cette température était supérieure à celle de l'oxygène liquide de plusieurs degrés, de sorte que la localisation observée pouvait correspondre à une valeur du rapport V/V_{B_1} nettement inférieure à l'unité.



Localisation de la première couche de xénon d'après MORRISON et LANDER.

5. Capacité de la première couche.

On déduit de (1) :

$$d_{B_1} = \frac{d_0}{\sqrt{1,17}} = 0,92 d_0 \quad \text{et :}$$

$$\sigma_{B_1} = \frac{1}{1,17} \sigma_0 = 0,85 \sigma_0 \quad (\text{cf remarque 1, page 23})$$

On trouvera dans le tableau VI, page suivante, les valeurs de d_{B_1} et σ_{B_1} pour les différents adsorbats.

On peut écrire d'autre part, :

$$\Gamma_{B_1} = 1,17 \Gamma_0$$

Compte tenu des conclusions de la page 51 relatives au complètement de la première couche, cette égalité entraîne que la concentration moléculaire maximale de cette couche est supérieure à Γ_0 d'une vingtaine de pour-cent au moins.

Par contre, étant donné la décroissance rapide du potentiel d'adsorption, il est certain que dès la deuxième couche, la concentration moléculaire ne diffère déjà plus de Γ_0 que de quelques pour-cent.

Or, les ordonnées des points C_2 , C_3 , ... des isothermes des figures 1, 3 et 4 sont approximativement des multiples de l'ordonnée du point C_1 . Cela semblerait indiquer que les capacités des différentes couches, y compris la première, sont voisines, si l'on admet que les points C_1 , C_2 , C_3 , ... correspondent au complètement des première, deuxième, troisième couches...

En fait, ce résultat peut s'expliquer par la formation de plus en plus diffuse des couches successives au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la surface.

TABLEAU VI

Adsorbat	T °K	$a_o(\text{\AA})$	$d_o(\text{\AA})$	$\sigma_o(\text{\AA}^2)$	$d_{B_1}(\text{\AA})$	$\sigma_{B_1}(\text{\AA}^2)$
Ne	20,4	4,50	3,18	8,76	2,9	7,4
A	77,3	5,44	3,84	12,77	3,5	10,8
Kr	77,3	5,74	4,06	14,27	3,7	12,1
CH ₄	77,3	5,90	4,17	15,06	3,8	12,75
Xe	109,0	6,25	4,42	16,84	4,1	14,3

a_o : paramètre du cristal normal ;

d_o : distance séparant deux molécules voisines d'un plan (1,1,1) du cristal normal ($d_o = a_o/\sqrt{2}$) ;

σ_o : section d'encombrement d'une molécule dans un plan (1,1,1) du cristal normal ($\sigma_o = d_o^2 \sqrt{3}/2$) ;

d_{B_1} : distance séparant au point B₁ deux molécules voisines adsorbées dans la première couche ;

σ_{B_1} : section d'encombrement d'une molécule adsorbée au point B₁ ($\sigma_{B_1} = (1/1,17)\sigma_o$).

CONCLUSION

Aux basses températures, les isothermes d'adsorption sur une surface graphitique uniforme de molécules aussi simples que celles de gaz rares ou de méthane ont une allure beaucoup plus complexe que celle qu'on leur prête habituellement.

C'est ce que nous avons pu montrer grâce à l'utilisation de graphite exfolié par dissociation thermique de son composé d'insertion avec le chlorure ferrique.

Cet adsorbant se révèle supérieur à tous ceux que l'on a étudiés jusqu'à présent, par l'homogénéité exceptionnelle de sa surface, plus proche du cas idéal d'une surface uniforme que celle des noirs de carbone traités à haute température.

Les résultats obtenus font ressortir le caractère particulier de la première couche par rapport à toutes les autres : cette couche se singularise d'abord par le fait que sa majeure partie se forme à des sous-saturations plus de mille fois inférieures à celles correspondant aux autres couches. Il s'agit là d'une conséquence de la décroissance rapide du potentiel d'adsorption, décroissance telle qu'au niveau de la deuxième couche, l'influence de la surface est déjà très faible. En fait la première couche assure presque à elle seule, la transition entre l'adsorbant et le cristal normal de l'adsorbat.

Plus on s'éloigne de la surface, plus les couches s'identifient à un plan de type $(1, 1, 1)$ du cristal normal : dès la deuxième couche, la densité est déjà très voisine de celle d'un tel plan. Au contraire, celle de la première couche s'en écarte d'une façon qui est sans doute loin d'être négligeable (elle lui serait supérieure d'une vingtaine de pour-cent), de sorte que l'hypothèse de couches de même densité doit être considérée comme une approximation assez grossière.

Mais la première couche se distingue surtout par la manifestation remarquablement nette des étapes successives de sa formation. Alors que toutes les couches, dès la deuxième, passent apparemment directement d'un état gazeux à un état solide, il existe un intervalle de température dans lequel la première couche passe, avant de se solidifier, par l'intermédiaire d'un état liquide. On retrouve donc, dans le cas bidimensionnel, des changements d'état analogues à ceux auxquels on est accoutumé dans le cas tridimensionnel.

La netteté des phénomènes observés est sans doute le fait de l'exceptionnelle mobilité des molécules adsorbées, laquelle doit être attribuée à la fois à leur nature et à leur forme symétrique et à la grande uniformité énergétique de la surface. Bien que les puits de potentiel soient relativement peu profonds, la couche se localise en se solidifiant ; très probablement, elle subit ensuite des réarrangements successifs jusqu'à son complètement. Avec le krypton, nous avons un exemple où un tel réarrangement se traduit dans les isothermes par un accident très marqué.

La multiplicité des étapes par lesquelles peut passer une couche exclut la description de sa formation (et, à plus forte raison, celle de la totalité de la phase adsorbée) par une seule équation. Aussi doit-on faire appel à plusieurs équations, chacune correspondant à une étape donnée de l'élaboration de la couche. C'est ainsi que TSIEN et HALSEY (42) en améliorant le traitement théorique de STEBBINS et HALSEY (11) ont pu rendre compte récemment de la forme des isothermes de krypton de la figure 17 à l'aide de deux équations, la première impliquant une adsorption mobile, la seconde, une adsorption localisée.

ANNEXE

PRINCIPALES ETAPES DANS L'ETUDE THEORIQUE ET EXPERIMENTALE DE L'ADSORPTION PHYSIQUE ET TRAVAUX DU LABORATOIRE (*)

- 1773 Mise en évidence par SCHEELE de l'adsorption de gaz sur du charbon de bois.
Cette découverte est bientôt suivie de nombreuses autres faites par la plupart des grands chimistes de l'époque (FONTANA, PRIESTLEY, de MORVEAU, MOROZZO ...).
- 1814 de SAUSSURE publie la première étude systématique et la première tentative d'interprétation des phénomènes d'adsorption des gaz sur les solides, phénomènes dont il souligne le caractère général. C'est à lui que l'on doit l'hypothèse du film comprimé que devait reprendre un siècle plus tard Polanyi, dans la théorie qui porte son nom.

(*) Dans les pages qui suivent, nous n'avons pas cherché à dresser une liste complète des travaux concernant l'adsorption physique. Nous avons simplement voulu donner quelques repères et situer surtout les résultats déjà obtenus au Laboratoire. Les références qui ne figurent pas dans la liste bibliographique peuvent être trouvées dans les ouvrages suivants :

- The Sorption of Gases and Vapours by Solids, Mc BAIN, London, Routledge (1932) (Chap. 1) ;
- Physical Adsorption of Gases, YOUNG and CROWELL, London, Butterworths (1962) (Chap. 4 et 5) ;
- Thermodynamique de l'Adsorption II, CHICHE, Journal de Chimie Physique 59 (1962) 375.

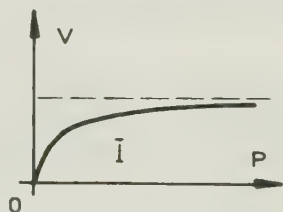
..... Tandis qu'ils trouvaient des applications dans l'industrie, les phénomènes d'adsorption ne donnèrent lieu à aucune étude marquante de la part des chimistes et physiciens purs jusque vers la fin du 19ème siècle.

Fin du

19ème siècle ... Ils devaient de nouveau susciter de l'intérêt surtout dès que furent connues les théories de Gibbs et de Van't Hoff. De cette époque datent les premières déterminations et aussi les premières équations empiriques d'isothermes d'adsorption.

1914 Théorie de POLANYI (ou théorie du potentiel) développée par la suite en particulier par POLANYI lui-même et ses Collaborateurs.

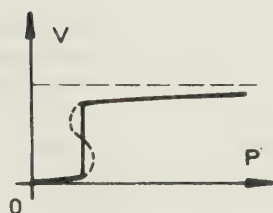
1918 Equation de LANGMUIR : première équation théorique d'isotherme. Décrit la formation d'une couche de molécules sans interactions entre elles dans le cas d'une adsorption sur des sites déterminés et identiques ; est donc applicable, comme toutes les équations ou théories citées ici, au cas d'une surface uniforme.



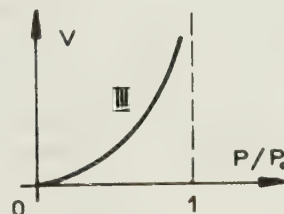
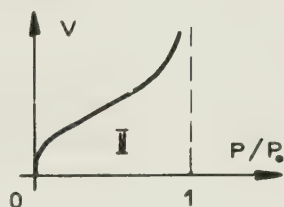
1925 Equation de VOLMER : adsorption mobile, formation d'une seule couche. Isotherme de forme analogue à celle de Langmuir.

1929 Théorie de la polarisation de DE BOER et ZWIKKER : destinée à rendre compte de l'adsorption sur plusieurs couches.

1936 Equation de FOWLER :
montre la possibilité
d'un changement de
phase lors de la
formation d'une cou-
che localisée.



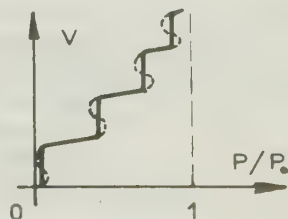
1938 et 1940 BRUNAUER, EMMETT et TELLER puis BRUNAUER, DEMING, DEMING et TELLER généralisent le modèle de Langmuir au cas de l'adsorption sur plusieurs couches. Ils parviennent à une équation offrant la possibilité d'estimer de façon simple l'aire de la surface des adsorbants et de rendre compte d'isothermes appartenant aux trois premiers types d'une classification proposée par les auteurs eux-mêmes (type I : isothermes hyperboliques ou de Langmuir ; types II et III : voir figures ci-contre ; les autres types de la classification, types IV et V concernent l'adsorption sur des corps poreux).



1943 Premières isothermes à marches nettes obtenues par WOOTEN et BROWN. Bien que relatives à des surfaces assez mal définies, ces isothermes sont parmi les premières d'une série nouvelle qui allait montrer l'incapacité de la théorie B.E.T. à fournir la représentation générale que beaucoup avaient cru d'abord y trouver.

- 1945, 1946 Mise en évidence par JURA et Collaborateurs dans des isothermes d'adsorption d'heptane normal sur de la poudre d'argent, de l'oxyde de fer et du graphite, de parties verticales tendant à montrer l'existence de changements de phase du premier ordre au sein de la phase adsorbée.
- 1946 Equation type "Van der Waals" établie par HILL : rend compte de la possibilité d'un changement de phase au sein d'une couche mobile.
- FRENKEL : théorie de la couche liquide, développée également par HALSEY (1948) et HILL (1949, ..., 1952).
- 1947 Extension par HILL du modèle de Fowler à l'adsorption sur plusieurs couches, mais avec l'hypothèse simplificatrice de la théorie B.E.T. :
 $E_2 = E_3 = \dots = 0$ (*).
- 1951 Théorie de BARRER et ROBINS : s'apparente à celles de Polanyi et de la couche liquide.
- 1952 BONNETAIN, DUVAL et LETORT (1) (Laboratoire) : mise en évidence d'isothermes à marches dans l'adsorption de méthane sur du graphite et de la molybdénite (MoS_2).
- 1953 POLLEY, SCHAEFFER et SMITH montrent que l'isotherme d'argon à 77°K sur du noir de carbone P33 présente des marches d'autant plus développées que ce dernier est mieux graphité.

Equation d'isotherme de CHAMPION et HALSEY : résulte d'un modèle qui constitue une amélioration de celui de Hill (hypothèse $E_2 = E_3 = \dots = 0$ remplacée par $E_n = E_1/n^3$ et introduction d'un facteur de compatibilité de réseaux).



(*) On rappelle que E_n désigne l'excès d'énergie que possède par rapport à l'énergie de condensation, une molécule adsorbée de la n-ième couche.

1955 Equation de SINGLETON et HALSEY : déduite de l'équation de Champion et Halsey, donne la position des parties verticales des marches.

SOUNY (4) (Laboratoire) : Isothermes à marches dans l'adsorption d'argon et de méthane sur toute une série de substances de structure lamellaire.

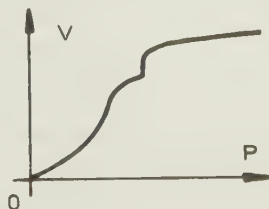
Dès cette époque, les travaux montrant l'existence d'isothermes à marches comportant des parties pratiquement verticales sont de plus en plus nombreux ; citons en particulier ceux de HALSEY et Collaborateurs, ROSS et Collaborateurs, FISHER et McMILLAN.

1956 BONNETAIN, DUVAL, LETORT et SOUNY (43) (Laboratoire) "Isothermes d'adsorption à marches et influence des paramètres cristallins de l'adsorbant sur ces isothermes".

1957 BONNETAIN, DUVAL, LETORT et SOUNY (8) (Laboratoire) : évolution des isothermes d'adsorption de méthane sur des carbones de polychlorure de vinyle en fonction de leur degré de graphitisation.

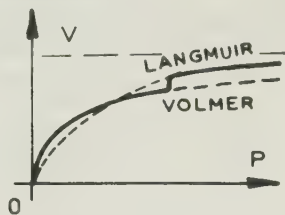
KISELEV (1957), KISELEV et POCHKUS (1958) : équations d'isothermes établies selon la méthode dite des équilibres quasi-chimiques.

1959 THOMY (6) (Laboratoire) : adsorption notamment aux faibles pressions, de krypton sur diverses substances de structure lamellaire. Mise en évidence dans le cas du graphite et à 90°K d'une isotherme de forme particulière (figure ci-contre).



1963 Equation de McALPIN et PIEROTTI (39) : destinée à décrire la formation d'une couche mobile.

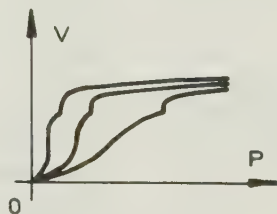
- 1964 STEBBINS et HALSEY (11) établissent théoriquement qu'une couche d'adsorption de molécules se comportant comme des sphères rigides sans interactions entre elles peut passer d'un état mobile à un état immobile par une transition se manifestant dans les isothermes par une partie verticale.



DUVAL et THOMY (12) (Laboratoire) montrent que le graphite exfolié par dissociation thermique de son composé d'insertion avec le chlorure ferrique constitue un adsorbant de choix en raison de l'homogénéité exceptionnelle de sa surface.

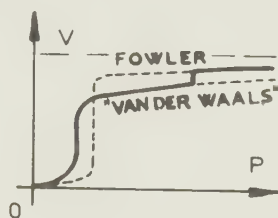
- 1965 LARHER (44) intègre la thermodynamique de l'adsorption physique sur les solides dans le cadre de l'exposé axiomatique dû à Tisza (45) de la théorie de Gibbs.

THOMY et DUVAL (13) (Laboratoire) : mise en évidence dans l'adsorption de krypton sur du graphite, de deux changements de phase successifs lors de la formation de la première couche entre 77 et 86 °K ; le premier de ces changements de phase correspondant à une condensation bidimensionnelle, le second traduisant une transition liquide (2D) - solide (2D).



- 1967 GENOT et DUVAL (46) (Laboratoire) : isothermes d'adsorption à marches de krypton et de CF_4 sur différents métaux (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Ag, Cd, Au, U).

TSIEN et HALSEY (42) améliorent le traitement théorique de Stebbins et Halsey (11) pour rendre compte de la possibilité qu'a une couche de passer successivement par les états gazeux, liquide et solide.



BIBLIOGRAPHIE

- (1) BONNETAIN L., DUVAL X. et LETORT M., C.R. Acad. Sci., 234 (1952) 1363.
- (2) SINGLETON J.H. et HALSEY G.D., J. Phys. Chem. 58 (1954) 1011.
- (3) CLARK H., J. Phys. Chem. 59 (1955) 1068.
- (4) SOUNY P., Thèse Nancy (1955).
- (5) PRENZLOW C.F. et HALSEY G.D., J. Phys. Chem. 61 (1957) 1158.
- (6) THOMY A., Thèse 3ème cycle Nancy (1959).
- (7) POLLEY M.H., SCHAEFFER W.D. et SMITH W.R., J. Phys. Chem. 57 (1953) 469.
- (8) BONNETAIN L., DUVAL X., LETORT M. et SOUNY P., C.R. Acad. Sci., 244 (1957) 75.
- (9) CHAMPION W.M. et HALSEY G.D., J. Phys. Chem. 57 (1953) 646.
- (10) FOWLER R.H., Proc. Camb. Phil. Soc., 32 (1936) 144.
- (11) STEBBINS J.P. et HALSEY G.D., J. Phys. Chem., 68 (1964) 3863.
- (12) DUVAL X. et THOMY A., C.R. Acad. Sci., 259 (1964) 4007.

- (13) THOMY A. et DUVAL X., Adsorption et Croissance cristalline - Colloques Internationaux du C.N.R.S. Nancy, 152 (1965) 81.
- (14) WOOTEN L.A. et BROWN J.R.C., J. Am. Chem. Soc. 65 (1943) 113.
- (15) TAKAISHI T. et SENSUI Y., Tr. Farad. Soc. 59 (1963) 2503.
- (16) LIANG S.C., J. Phys. Chem. 56 (1952) 660.
- (17) DUVAL X. et RAMBEAU G., résultats non publiés.
- (18) RUDORFF W. et SCHULTZ H., Z. Anorg. Allgem. Chem. 245 (1940) 121.
- (19) CROFT R.C., Nature 172 (1953) 725.
- (20) GROSS R., Thèse Nancy (1962).
- (21) CHAUDRON J., Thèse 3ème cycle Nancy (1959).
- (22) BOEHM H.P., CLAUSS A., FISCHER G.O. et HOFMANN U., Z. Anorg. Allg. Chem. 316 (1962) 119.
- (23) ROSS S. et WINKLER W., J. Am. Chem. Soc. 76 (1954) 2637.
- (24) SINGLETON J.H. et HALSEY G.D., J. Phys. Chem. 58 (1954) 1011.
- (25) CLARK H., J. Phys. Chem. 59 (1955) 1068.
- (26) PRENZLOW C.F. et HALSEY G.D., J. Phys. Chem. 61 (1957) 1158.
- (27) JURA G. et CRIDDLE D., J. Phys. Chem. 55 (1951) 163.
- (28) ROSS S. et WINKLER W., J. Colloid. Sci. 10 (1955) 319.

- (29) JURA G., HARKINS W.D. et LOESER E.H., J. Chem. Phys. 14 (1946) 344.
- (30) MACHIN W.D. et ROSS S., Proc. Roy. Soc. 256 (1962) 455.
- (31) SINGLETON J.H. et HALSEY G.D., Can. J. Chem. 33 (1955) 184.
- (32) LARHER Y., à paraître dans le Journal de Chimie-Physique.
- (33) REGNIER J., résultats non publiés.
- (34) DE BOER J.H., BROEKHOFF J.C.P., LINSSEN B.G. et MEIJER A.L., J. Catalysis 7 (1967) 135.
- (35) BASKIN Y. et MEYER L., Phys. Rev. 100 (1955) 544.
- (36) POLLACK G.L., Reviews of Modern Physics 36 (1964) 748.
- (37) PRENZLOW C.F. et HALSEY G.D., J. Phys. Chem. 61, (1957) 1158.
- (38) CROWELL A.D. et YOUNG D.M., Trans. Farad. Soc. 49 (1953) 1080.
- (39) McALPIN J.J. et PIEROTTI R.A., J. Chem. Phys. 41 (1964) 68.
- (40) EYRING H., REE T. et HIRAI N., Proc. Natl. Acad. Sci. U.S. 44 (1958) 683.
- (41) MORRISON J. et LANDER J.J., Surf. Sci., 5 (1966) 1963.
LANDER J.J. et MORRISON J., Surf. Sci., 6 (1967) 1.
- (42) TSIEH F. et HALSEY G.D., J. Phys. Chem. 71 (1967) 4012.
- (43) BONNETAIN L., DUVAL X., LETORT M. et SOUNY P., C.R. Acad. Sci., 242 (1956) 1979.
- (44) LARHER Y., J. Chem. Phys. 71 (1965) 604.

- (45) TISZA L., Ann. Phys. 13 (1961) 1.
 - (46) GENOT B. et DUVAL X., C.R. Acad. Sci., 265 (1967) 285.
-

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

APPLICATION DE LA RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE
A L'ETUDE DES PHASES ADSORBEES

Nom de l'Etudiant : THOMY André

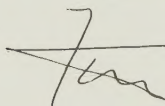
Nature de la Thèse : Doctorat d'Etat ès Sciences Physiques

Vu, Approuvé

et Permis d'imprimer

NANCY, le -5 AVR 1968

Le Doyen,



J. AUBRY



Cet exemplaire est imprimé
à des fins particulières et ne
peut en aucun cas être vendu.

Achévé d'imprimer le 23 Avril 1968
à l'atelier de Documentation Universitaire
3, Rue Sellier 3 NANCY

Dépôt légal N° 382 Faculté des Sciences Editeur
2ème trimestre 1968



